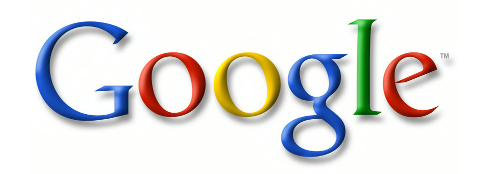
















JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1845.

ZWEITER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

FÜNF UND DREISSIGSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ELSNER, FISCHER, FORT, GLOCKER, HERMANN,
v. KALINOWSKY, KERSTEN, SCHÖNBEIN, WERTHER,
WÖHLER, v. ZEHMEN.

LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des fünf und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

Zweites und drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

Druckfehler:

Seite	Zeile	von	lies	statt
Seite 388	Zeile 7	von oben	lies Kohlensäure	statt Wasserstoff.
„ 391	„ 3	„ „	„ eine Canüle	„ vier Canäle.
„ 397	„ 15	„ „	„ doch eine	„ und keine.
„ 401	„ 4	„ unten	„ ausgepumpt	„ aufgelöst.

I.

Ueber eine neue Classe von Salzen, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf arsensaure Salze entstehen.

Von

Bouquet und ***Cloez.***

(*Annales de Chimie. Janvier* 1845.)

Berzelius hat schon im Jahre 1826 die Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die löslichen arsensauren Verbindungen kennen gelehrt, indem er fand, dass hierbei der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des arsensauren Salzes zusammentrete und der Schwefel genau den Sauerstoff ersetze.

Derselbe hält diesen Weg der Darstellung der Sulpharseniate für den geeignetsten, um diese im Zustande vollkommener Sättigung zu erhalten.

Wir hatten Gelegenheit, bei einem ganz ähnlichen Verfahren die Beobachtung zu machen, dass die Ersetzung des Sauerstoffes durch Schwefel nicht ganz genau den Weg nimmt, welchen Berzelius bezeichnet. Wir fanden, dass gewissermaassen ein Stillstand eintritt, und konnten ein vollkommen krystallisirbares Salz gewinnen, welches eine den Arseniaten ganz analoge Zusammensetzung besitzt. Dasselbe unterscheidet sich nur in sofern, als es Sauerstoff und Schwefel zugleich unabhängig von seinem Radical, dem Arsen, enthält.

Dieses Salz bildet sich unter folgenden Umständen. Man sättigt in der Kälte destillirtes Wasser mit zweifach-arsensaurem Kali und lässt einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgehen; die Flüssigkeit, die anfangs klar bleibt, fängt bald an gelb zu werden und sich gelb zu fällen. Nach einigen Augenblicken sieht man sich weisse Krystalle bilden, welche sich da zu Boden setzen, wo die Reaction stattfindet.

Sobald sich eine gewisse Menge der Krystalle erzeugt hat, fügt man ein wenig Kali hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff weiter fort, bis das gelbe Schwefelarsen eine graue Farbe angenommen hat. Hierauf unterbricht man das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases, man filtrirt die Flüssigkeit und lässt im leeren Raume krystallisiren.

Die Krystalle, welche man nun erhält, sind immer mit einem gelben pulverförmigen Körper verunreinigt; man reinigt sie davon durch mehrfaches Abspülen und Abgiessen des Waschwassers. Zu Anfang wendet man die Mutterlauge selbst an, später nimmt man reines Wasser. Das Salz ist wenig löslich, viel schwerer als dieses Pulver, und kann mithin leicht gereinigt werden.

Man trocknet die Krystalle zwischen Fliesspapier, später im leeren Raume.

Wir haben die Entstehung dieses gelben Pulvers bei der Krystallisation unseres Salzes niemals verhindern können; dazu ist das Salz sehr unbeständig bei Gegenwart von Wasser; es kann nicht ohne Zersetzung aufgelöst und einer zweiten Krystallisation unterworfen werden. Es scheidet sich Schwefel aus und man erhält keine Krystalle mehr.

Nach vielfachen Darstellungen haben wir eingesehen, dass, wenn man mit einem Litre der gesättigten Lösung von zweifach-arsensaurem Kali arbeitet, man mindestens drei Stunden lang Schwefelwasserstoff einleiten muss, um eine einigermaassen ansehnliche Menge des Productes zu erhalten. Dennoch müssen wir bemerken, dass man niemals eine grosse Menge des Salzes im Verhältniss zur angewandten Menge des arsensauren Salzes erhält.

Das zur Analyse bestimmte Salz haben wir stets zuvor unter dem Mikroskope einer Prüfung unterworfen und stets gepulvert im leeren Raume getrocknet.

Die Summe der Bestandtheile dieses Salzes sind: Schwefel Sauerstoff, Arsen, Kali und Wasser. Wir haben diese Körpe alle einzeln bestimmt und nach der folgenden Methode die ange führten Resultate erhalten.

Das Arsen haben wir 1) nach der Methode von Berthier und 2) als Schwefelarsen bestimmt.

Die erste und schon lange bekannte Methode ist, so viel uns bekannt ist, die einzige, um Arsensäure und Schwefelsäure vollständig zu trennen, deren wir mithin besonders in diesem Falle bedurften. Wir behandelten daher unser Salz zuerst mit Königswasser, um den Schwefel in Schwefelsäure und das Arsen in Arsensäure zu verwandeln, und wandten dann eine Lösung von Eisenoxyd, von bekanntem Eisengehalte, in solchem Ueberschusse an, dass alle Arsensäure nebst dem überschüssigen Eisenoxyde in sehr basischer Verbindung durch Ammoniak gefällt wurde, wobei die Schwefelsäure in der Lösung blieb. Wir erhielten die folgenden Resultate aus zwei Analysen:

		1.	2.
Angewandtes Salz	=	0,513	0,855
Eisen	=	0,468	0,679
entsprechendes Eisenoxyd	=	0,6748	0,979
geglühter Niederschlag	=	0,971	1,473
Arsensäure	=	0,2962	0,494
Procente Arsen	=	37,69	37,67.

Bei dem Verfahren, das Arsen als Schwefelarsen zu bestimmen, behandelten wir das Salz zuerst mit einer kleinen Menge Königswasser in der Siedehitze, wobei sich eine geringe Menge Schwefel ausschied, dampften, um den Säureüberschuss zu vertreiben, sehr vorsichtig ab, reducirten die Arsensäure nach dem Vorschlage von Persoz durch schweflige Säure zu arseniger Säure und fällten nun durch Schwefelwasserstoff.

Das erhaltene Schwefelarsen wurde durch Decantiren gewaschen und in einer kleinen genau tarirten Schale gesammelt, anfangs im leeren Raume und später im Trocken-Apparat nach Gay-Lussac bei einer Temperatur von 140—150° getrocknet, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmten. Wir haben uns überzeugt, dass der Schwefel stets der arsenigen Säure entsprach, indem wir den Niederschlag selbst einer Analyse unterwarfen, wobei wir nur den Schwefel, das Arsen dagegen durch den Verlust bestimmten.

Bei einem Versuche der Art haben wir folgende Zahlen erhalten:

Angewandtes Salz	=	0,744
Schwefelarsen	=	0,471.



Das in dieser Menge enthaltene Arsen, nach der Formel AsS_3 berechnet, beträgt 0,2868 = 38,5 Procent.

Indem wir ferner das Schwefelarsen durch ein Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron oxydirten, erhielten wir 1,330 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,183 Schwefel, mithin 0,288 Arsen = 38,70 Procent. Hierbei wurden schwefelsäurefreies Natron und reiner Salpeter angewandt; das ganze Gemenge wurde in einen rothglühenden Platintiegel geworfen. Der Rückstand wurde mit überschüssiger Salzsäure bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Drei Versuche, jeder mit 1 Grm. Substanz angestellt, gaben die nachstehenden Zahlen:

	1.	2.	3.
Schwefelsaurer Baryt =	1,160	1,180	1,161
Procente Schwefel =	16,00	16,20	16,00.

Es kam uns noch in den Sinn, den Schwefel in der Flüssigkeit zu bestimmen, die wir bei Anwendung der Methode von Berthier bei Bestimmung des Arsens erhalten hatten.

Wir bekamen folgende Resultate:

Angewandtes Salz	=	1,849
schwefelsaurer Baryt	=	0,585
entsprechender Schwefel	=	0,0802
eine Quantität Schwefel	=	0,2180,

welche sich unmittelbar nach gehörigem Trocknen wägen liess und sich gleich bei der Behandlung ausgeschieden hatte. Der Procentgehalt an Schwefel beträgt hiernach 16,12.

Mehr Mühe hatten wir bei der Bestimmung des Kali's, indem wir beim Trennen vom gegenwärtigen Arsen grosse Mengen Flüssigkeit abzudampfen hatten. Das Salz wurde hierbei mit Salpetersäure zersetzt, wobei sich Schwefel ausschied, die etwa gebildete Arsensäure durch schweflige Säure reducirt und als Schwefelarsen durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas gefällt und abfiltrirt. Die Flüssigkeit und die Waschwässer wurden eingedampft und das Kali als schwefelsaures bestimmt.

	1.	2.	3.
Angewandtes Salz =	0,809	0,480	0,744
schwefelsaures Kali =	0,355	0,208	0,330
Kali in 100 Theilen =	23,72	23,40	23,95.

Die grosse Unbeständigkeit unseres Salzes erlaubte uns nicht, das Wasser durch den Gewichtsverlust nach dem Glühen zu bestimmen. Wir sammelten das Wasser daher direct in einem Chlorcalciumrohr, wie bei einer organischen Analyse, indem wir vorn im Rohre, welches das Salz enthielt, eine Schicht durch Wasserstoff reducirtes Kupfer vorgelegt hatten, um die flüchtigen Producte, wie Arsen oder Schwefelarsen, zurückzuhalten. Diese Analyse wurde wie eine organische behandelt und beendet. Aus drei Versuchen zogen wir die Zahlen 9,4; 9,2; 9,8.

Wir verdanken Herrn Ebelmen ein Verfahren, um den Sauerstoffgehalt unseres Salzes gewissermaassen als Controle auszumitteln. Dieses Verfahren hat derselbe im XVI. Bande der *Annales des mines* beschrieben; er hatte es angewandt, um den Grad der Oxydation des Eisens auszumitteln, und in einer Abhandlung über die Reduction verschiedener Mineralien im Hohofen im Jahre 1839 mitgetheilt. Später hat Ebelmen einige Modificationen in seinem Verfahren angebracht, ohne im Grundprincipe etwas zu verändern, welche uns derselbe mit grösster Bereitwilligkeit mittheilte, wofür wir ihm ebenfalls den grössten Dank schulden. Das Verfahren ist folgendes:

Man bringt in einem Glasgefässe mit glattem Boden Wasser zum Sieden, bis durch den Dampf alle Luft ausgetrieben ist, zieht nun das Feuer zurück, während man fortwährend einen Strom Kohlensäure in das Gefäss leitet, um das Wiedereindringen der Luft zu verhüten. In dieses Gefäss leitet man nun, ohne die Kohlensäure-Entwickelung zu stören, schweflige Säure, welche man aus einem Kolben mit wässeriger schwefliger Säure durch Sieden entwickelt und mittelst einer zweischenkligen Röhre einleitet.

Sobald man nun in dem ausströmenden Gase die Gegenwart der schwefligen Säure deutlich bemerkt, so lässt man das Chlorgas, welches man in einem sehr kleinen Kolben aus reiner Salzsäure und einem bekannten Gemenge des zu analysirenden Salzes und geschmolzenem zweifach-chromsaurem Kali entwickelt, durch ein gebogenes Rohr, woran man den kleinen Kolben befestigt hat, hinzutreten.

Die Operation ist beendigt, sobald der kleine Kolben seine gelbgrüne Farbe, vom Chlor herrührend, verloren hat, oder sicherer, sobald das oxydirende Gemenge in's Kochen gekommen

ist. Das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhütet man dadurch, dass man das Gasleitungsrohr nur bis an die Oberfläche reichen lässt, in welches es zuvor eintauchte. Man entfernt nun zuerst den Kolben mit der schwefligen Säure, hierauf den kleinen zur Chlorentwickelung, und ohne die Kohlensäure-Entwickelung zu unterbrechen, bringt man das Wasser in dem Gefässe zum Sieden, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Es ist dabei unerlässlich, dass die schweflige Säure stets im Ueberschusse im Verhältnisse zum Chlor ist.

Die Hauptreaction geht nun in dem kleinen Kolben vor sich, wo sich die zu analysirende Substanz mit dem Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali und Salzsäure befindet. Die einzigen oxydirbaren Körper darin sind Arsen und Schwefel, welche durch das Chlor im *status nascens* in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt werden, während, weil man einen Ueberschuss von zweifach-chromsaurem Kali anwandte, das sich weiter entwickelnde Chlor die schweflige Säure in dem Kolben oxydirt. Mit Hülfe dieser Resultate kann man dann leicht den Sauerstoffgehalt unseres Salzes finden.

Denn die Sauerstoffzunahme des Arsens lässt sich leicht berechnen, sobald die Menge des Arsens bekannt ist. Eben so kann die des Schwefels leicht aus der Menge des schwefelsauren Baryts gefunden werden.

Eben so berechnet man die Sauerstoffzunahme der schwefligen Säure im Kolben aus der Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure durch Baryt.

Der ganze so erhaltene Sauerstoff ist der des Salzes und der, welcher durch das Chlor entwickelt wurde.

Nach folgender Gleichung ist nun diese Menge Chlor genau der Hälfte des Sauerstoffes in der Chromsäure des chromsauren Kali's äquivalent:

$$2\,(Cr\,O_3),\ KO + 7\,HCl = KCl + 7\,HO + Cr_2Cl_3 + 3\,Cl.$$

Man braucht also nur eine gewogene Menge von chromsaurem Kali zu nehmen, und man weiss die zur Analyse hinzugekommene Menge Sauerstoff. Man hat dann diese Menge vom Totalgewichte zu subtrahiren, welches die Versuche geben; die Differenz giebt alsdann die Quantität, die im analysirten Salze enthalten war.

Unser chromsaures Kali enthielt eine geringe Menge an schwefelsaurem Kali, weshalb wir bei unserer Analyse einige Correctionen anbringen müssen.

Wir haben die Menge an Sauerstoff, die nach obigem Verfahren das chromsaure Kali entwickelt, durch einen Versuch bestimmt, und haben fast die durch Rechnung erhaltenen Resultate erreicht.

Es enthalten 100 zweifach-chromsaures Kali in der Chromsäure 31,68 Sauerstoff. Da indessen nur die Hälfte des Sauerstoffes in Betracht kommt, so beträgt der Sauerstoff für unsern Versuch nur 15,84.

Die Analyse gab uns nun folgende Zahlen: 0,403 zweifach-chromsaures Kali gaben im Kolben 0,9175 schwefelsauren Baryt, enthaltend $\frac{0,1887}{3} = 15,60$ Procent.

Wir wollen nun die Resultate der Analysen unsers Salzes mittheilen, welche wir in zwei Versuchen erhielten; zu jedem hatten wir 1 Grm. unsers Salzes und 3 Grm. zweifach-chromsaures Kali angewandt, und die folgenden Zahlen erhalten:

	1.	2.
Sauerstoff der Arsensäure	= 20,35	20,35
— — Schwefelsäure im oxydirenden Gemenge	= 12,40 *)	15,83 **)
— — Schwefelsäure aus der schwefligen Säure	= 27,01 †)	23,97 ††)
	59,76	60,15.
3 Grm. zweifach-chroms. Kali gaben nun	47,52	47,52
Differenz	= 12,24	12,63.

Schwefelsaurer Baryt.

*) = 0,603.

**) = 0,770.

†) = 3,940 und daraus der Sauerstoff $\frac{81045}{3} = 27,01$.

††) = 3,496 und daraus der Sauerstoff $\frac{71912}{3} = 23,97$.

Das einfachste Verhältniss, wonach man die Elemente dieses Salzes ordnen kann, scheint uns folgendes:

		Gefunden.	Verhältniss.	Ber.	
As	=	38,02	1	38,26	940,08
S	=	16,10	2	16,37	402,32
O	=	11,43	3	12,21	300,00
KO	=	23,69	1	24,01	589,92
Aq	=	9,50	2	9,15	225,00
				100,00	2457,32.

Dieses Verhältniss kann zu drei verschiedenen Formeln Veranlassung geben, die wir kurz abhandeln wollen.

1) Nimmt man obiges Verhältniss dreimal, so kann man die Formel schreiben:

$$2\,(As\,O_5, KO) + As\,S_5, KS + 6\,HO.$$

Nach dieser Formel müsste das Salz eine Verbindung von arsensaurem Kali mit Schwefelarsen-Schwefelkalium sein. Wäre dieses indessen die Zusammensetzung, so müssten Säuren Schwefelarsen fällen. Statt dessen lässt die Auflösung dieses Salzes, mit Säuren behandelt, ein schmuzig-weisses Pulver fallen, welches in Ammoniak unlöslich und nichts weiter als Schwefel war. Diese Probe scheint uns genügend, um diese Formel zu verwerfen.

2) Eine zweite Formel stellt dieses Salz dar als arsensaures Kali, dessen Krystallwasser durch Schwefelwasserstoff vertreten ist.

Aus $As\,O_5\,KO + 2\,HO$ erhält man $As\,O_5\,KO + 2\,HS$, und es hat diese Formel mehr Gewicht als die erste, denn sie schliesst sich besser der Erklärung der Producte sowohl, als der Analogie der Schwefel- und Sauerstoffverbindungen an. Aber wir halten auch diese Formel für unwahrscheinlich, denn wenn man ein Bleisalz durch unser Salz fällt, so bleibt der erhaltene Niederschlag wenigstens noch 2 Stunden lang weiss. Nach voriger Voraussetzung müsste man sogleich einen schwarzen Niederschlag erhalten, denn bei der Fällung des Bleies durch ein arsensaures Salz wird das Krystallwasser in Freiheit gesetzt, und es müsste also auch in diesem Falle KS frei werden und durch Fällung von Schwefelblei reagiren.

3) Die dritte Formel, die wir aufstellen und der wir den Vorzug geben, lässt die Annahme einer neuen Säure zu, welch

ben dem Radical, Schwefel und Sauerstoff zugleich enthält. Man hat für das Kalisalz die folgende Formel:

$$As\,O_3\,S_2,\,KO + 2\,HO,$$

und wir werden, indem wir dieses Salz beschreiben, unsere Gründe für diese Betrachtungsweise angeben.

Ohne nun der fortschreitenden Chemie durch einen neuen Namen vorgreifen zu wollen, sondern blos um diese Säure von der bisher bekannten unterscheiden zu können, schlagen wir den Namen *Sulphoxyarsensäure* vor.

Das sulphoxyarsensaure Kali ist weiss und krystallisirt in kleinen Prismen, welche mitunter die Länge von 1—2 Centim.*) erreichen. Es ist in Wasser wenig löslich; direct konnten wir seinen Grad der Löslichkeit nicht bestimmen, weil sich das Salz stets in kurzer Zeit zersetzt, indem sich Schwefel ausscheidet. Dieses geschieht selbst, wenn man die Flüssigkeit im leeren Raume concentrirt.

Macht man dagegen die Auflösung ein wenig alkalisch und ist sie dazu gesättigt, so kann man eine zweite Krystallisation erhalten, indessen schützt dieses nur einen Theil des Salzes vor der Zersetzung, welcher dann krystallisirt. Das trockene Salz ist vollkommen luftbeständig. Bei erhöhter Temperatur giebt es sehr verwickelte Zersetzungsproducte. Gegen 170° lässt es alles Wasser fahren und wird gelb, ohne zu schmelzen.

Ueber der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt es und verliert sein Wasser, entwickelt Schwefelarsen, darauf Arsen, welches in glänzenden Krystallen die Wölbung der Retorte beschlägt.

In dem rothbraunen Rückstande, den man erhält, fanden wir schwefelsaures Kali, ein Sulphosalz, welches ein Schwefelarsen enthält, und, wie es schien, Spuren von arsensaurem Kali.

Löst man eine bestimmte Menge dieses Salzes in kaltem destillirtem Wasser, so bleibt die Flüssigkeit mehrere Minuten lang klar; bald darauf trübt sie sich und fängt an zu opalisiren. Bei Siedehitze ist die Zersetzung vollständig, es entwickeln sich Spuren von Schwefelwasserstoff, es setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches [illegible] [illegible]nalyse dieses Pulvers zeigte uns, dass dies[illegible]

*) [illegible] [illegible]thaltes zu Paris, als wir [illegible] unser Salz krystal[illegible]

Die nun darüber schwimmende Flüssigkeit, die sich klar filtriren lässt, trübt sich bald nach dem Filtriren. Sie scheint ein Sulphosalz zu enthalten, denn Salzsäure fällt Schwefelarsen.

Fügt man zu dieser mit Salzsäure behandelten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Schwefelarsen, welcher die Gegenwart einer arsenigsauren Verbindung anzudeuten scheint. Die Auflösung enthält kein schwefelsaures Salz.

Wenn wir uns nun auf diese Zersetzungsweise unseres Salzes durch Wasser stützen, so glauben wir einiges Licht über die Constitution desselben geben zu können.

In der That kann die leicht eintretende Zersetzung des sulphoxyarsensauren Kali's die Veranlassung sein, dass sich die beiden Atome Schwefel der Säure daraus losmachen, indem sich arsenigsaures Kali bildet:

$$As\,O_3\,S_2,\,KO = As\,O_3\,KO + S_2,$$

und es müssen also Schwefel und arsenigsaures Kali erscheinen.

Die arsenige Säure ist eine schwache Säure und sättigt das Kali nicht vollständig, indem dieses Salz alkalisch reagirt; lässt man nun einige Einwirkung des Kali's auf den Schwefel zu, als wäre das Kali einigermaassen frei, so erklären sich alle Erscheinungen.

Kali und Schwefel bilden unter Wasser ein Mehrfach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Wir wiederholen, dass unsere Flüssigkeit keine Schwefelsäure enthielt; hatte sich nun ein Mehrfach-Schwefelkalium gebildet, so musste dieses auf die arsenige Säure wirken, und weil nur wenig Schwefel vorhanden war, so konnte nur einem Theile nach Dreifach-Schwefelarsen entstehen, und es musste arsenige Säure übrig bleiben.

Wiewohl nun diese Erklärung rein theoretisch ist, so stimmt sie so wohl mit den Thatsachen überein, dass wir keinen Anstand nehmen, sie als richtig anzunehmen.

Eben so spricht uns die Behandlung mit Salzsäure für die Existenz einer Sulphoxyarsensäure.

Kocht man die Lösung des Salzes mit Salzsäure, so scheidet sich Schwefel aus, anfangs pulverförmig, welcher sich dann zu einem Korn ansammelt, welches man wiegen kann. Drei Versuche, die mit der grössten Genauigkeit angestellt waren, gaben uns auf diese Weise $\frac{1}{2}$ Procent an Schwefel.

Es war reiner Schwefel, denn Ammoniak nahm nicht eine Spur davon von einem Schwefelarsen auf.

Scheidet die Salzsäure nun den Schwefel ab, so darf die Flüssigkeit nur noch arsenige Säure enthalten, und dieses findet in der That statt, denn man kann sie bei concentrirter Flüssigkeit krystallisirt erhalten.

Diese Flüssigkeit giebt nur nach dem Kochen mit Salzsäure unmittelbar einen Niederschlag von Schwefelarsen durch Schwefelwasserstoff, die Arsensäure würde dieses nicht unmittelbar thun.

Endlich erhält man aus dieser mit Salzsäure behandelten Flüssigkeit bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und wenig Kali Scheele'sches Grün.

Diese Zersetzungsweise scheint uns ohne Zweifel die Existenz einer Sulphoxyarsensäure darzuthun. Die so vollständige Trennung des Schwefels, sobald diese Säure in Freiheit gesetzt wird, scheint uns ihr hervorstechendster Charakter zu sein, und wir werden später darauf zurückkommen.

Eben so wirken Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w.

Man weiss nun längst, dass, wenn man ein lösliches arsensaures Salz durch salpetersaures oder essigsaures Blei fällt, der Niederschlag eine Quantität dieser Salze mit sich reisst.

Dasselbe hat sich gezeigt, als wir die Bleiverbindung unserer Säure darzustellen versuchten; wir nahmen deshalb statt deren Bleichlorid und erhielten einen Niederschlag, welcher keine Chlorverbindung enthielt.

Dieser Niederschlag ist weiss und kann innerhalb 2—3 Stunden mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, ohne seine Farbe zu verändern; bald aber fängt er an, sich zu färben, und nach 1—2 Tagen ist er ganz schwarz geworden.

Wenn man diesen Niederschlag sogleich mit einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt, indem man ihn in Wasser suspendirt erhielt und gleich filtrirt, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche Barytsalze nicht fällt und bald Schwefel absetzt.

Hier hatten wir mithin offenbar die freie Säure in der Lösung, aber ihre augenblickliche Zersetzung erlaubte uns nicht, ihre Eigenschaften zu studiren, denn ihre Existenz ist nur ephemer.

Wir haben schon von der grossen Aehnlichkeit des arsensauren und des sulpharsensauren Kali's gesprochen, ihre Formeln stehen damit völlig im Einklang:

$$KO, As O_5 + 2 HO$$
$$KO, As O_3 S_2 + 2 HO.$$

Auch haben wir gesehen, dass das Salz bei 170° sein Wasser verliert und sich zersetzt.

Wenn man sich ferner der grossen Analogie der Arsensäure mit Phosphorsäure erinnern will, so wie der, welche wir mit der Sulphoxyarsensäure aufgefunden haben, so wird man gegen die Vergleichung, die wir anstellen wollen, keinen Zweifel hegen.

Wir betrachten die beiden Wasseratome als basisches Wasser, und die Sulphoxyarsensäure ist eine dreibasische Säure, wie die Phosphorsäure. Zwar ist diese Eigenthümlichkeit für die Arsensäure noch nicht nachgewiesen, aber es ist uns sehr wahrscheinlich, und einige Versuche, die wir fortsetzen wollen, lassen uns glauben, dass die Arsensäure mit Wasser sich eben so verhalte als die Phosphorsäure.

Wir glauben nun, dass die Sulphoxyarsensäure, die gerade das Mittel zwischen Säure und Sulphid hält, nicht die einzige Verbindung unter diesen beiden Säuren sei. Wir hoffen die Existenz einer Reihe, derjenigen ähnlich, welche Regnault durch seine vortreffliche Arbeit über die Aetherverbindungen mit Chlor nachwies. Unsere Reihe, für welche nur drei Grenzpuncte bekannt sind, bedarf zur Vervollständigung noch drei anderer Verbindungen, und es ist wahrscheinlich, dass diese Lücke durch fortgesetzte Arbeit ausgefüllt werden könne. Man kann diese nach folgender Uebersicht darstellen:

$As O_5$ = Arsensäure
$As O_4 S$ = —
$As O_3 S_2$ = Sulpharsensäure
$As O_2 S_3$ = —
$As O S_4$ = —
$As S_5$ = Arsensulphid.

II.

Ueber die Oxydation organischer Körper durch Jodsäure und den Einfluss geringer Mengen auf chemische Reactionen.

Von

M. E. Millon.

(*Annales de Chimie. Janvier* 1845.)

Sérullas machte zuerst die Bemerkung, dass die Jodsäure durch Morphin unter Freiwerden von Jod zersetzt werde, und hoffte hierin ein charakteristisches Reagens für Morphin in medicinisch-gerichtlichen Fällen zu finden. Simon und Langouné zeigten später, dass die Jodsäure durch die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe zersetzt werde, so durch frischen Urin, Speichel, durch die beim Auskochen der Magenhaut erhaltene Flüssigkeit, Fibrin, Eiweiss, Caseïn, Leim, Hefe. Larogue und Thibierge, welche diesen Gegenstand vom gerichtlich-medicinischen Standpuncte aus behandelten, fügten die Beobachtungen hinzu, dass die Jodsäure nur dann unter vorigen Umständen reducirt werde, wenn sie krystallisirt oder in wenig Wasser gelöst vorhanden sei, und dass ihre verdünnte Lösung ebenfalls durch neutrale Stickstoff haltende Körper reducirt werde, wenn eine zweite Säure, wie z. B. krystallisirte Essigsäure, Schwefelsäure, oder besser feste Citronensäure, Weinsäure oder Oxalsäure, zugleich gegenwärtig sei.

Nach denselben Beobachtern kann eine dritte Säure die durch vorige Säuren veranlasste Reaction wiederum aufheben. Dahin gehören die Wasserstoffsäuren, die Salpetersäure, die Benzoësäure und die Borsäure. Fügen wir noch das Verhalten einiger von Sérullas beschriebenen jodsauren Salze mit vegetabilisch-alkalischer Basis hinzu, so haben wir das, was über die Einwirkung der Jodsäure auf organische Körper bekannt ist, übersehen.

Ich habe in dieser Arbeit vor, über die oxydirende Wirkung der Jodsäure auf organische Stoffe im Allgemeinen zu reden. Der Umstand, dass diese Oxydation häufig durch die geringsten Mengen von Blausäure gehindert wird, welcher sich in Folgendem ganz besonders herausstellen wird, veranlasste mich, noch be-

sonders auf den Gegenstand der chemischen Reactionen bei sehr geringen Mengen der betreffenden Körper zurückzukommen. Ich hoffe dieselben in sehr vielen Fällen auf chemische Gesetze zurückführen zu können.

Ich muss mich zunächst damit begnügen, die Verbrennungsproducte aus organischen Stoffen durch die Jodsäure allgemein anzuführen, indem ich hoffe, dass hierdurch das Studium der Metamorphosen der einzelnen erleichtert werde, deren jede sehr wohl einer Erweiterung fähig ist, indem die Einwirkung der Jodsäure auf organische Körper eben so wenig unbestimmt ist, als die aller übrigen heftig eingreifenden Mittel, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor oder Kali. Für den Augenblick konnte ich auf eine Bearbeitung der Art, die lange Zeit und viele Mitarbeiter erfordert, nicht eingehen.

Ich werde nun zunächst eine der interessantesten Verbrennungen durch Jodsäure abhandeln, nämlich die der Oxalsäure. Meine Abhandlung umfasst folgende drei Gegenstände:

1) Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure.
2) Die allgemeinen Eigenschaften der Verbrennungen organischer Materien durch dieselbe Säure.
3) Auseinandersetzung derjenigen Erscheinungen, die durch höchst geringe Mengen gewisser Materien bedingt sind und oft auf beträchtliche Massen wirken.

1) *Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure.*

Beide Säuren waren in Wasser gelöst; die Quantität des Lösungsmittels hatte keinen merklichen Einfluss, sobald die Lösungen nur vollständig waren. Die Resultate zweier Versuchsreihen, die eine bei Anwendung von 10 Grm., die andere von 100 Grm. Wasser, beide mit 1 Grm. Oxalsäure und 8 Grm. Jodsäure angestellt, waren bei 24stündiger Behandlung durchaus parallel und constant.

Da nämlich die Producte der Einwirkung nur Jod und Kohlensäure sind, so sieht man leicht den Weg der Bestimmung derselben ein. Folgende Gleichung: $5\,C_2\,O_3,\ 3\,HO + J\,O_5 = 5\,C_2\,O_4 + J + 3\,HO$ zeigt den angegebenen Vorgang. Das Jod setzt sich ab, während ein constanter Rückhalt in der Flüssigkeit bleibt, die sich dadurch färbt; die Kohlensäure kann in graduirten Röhren gemessen werden, welche man bei einem ähnlichen

Apparate anwendet, als ihn Lavoisier bei der Analyse der Luft mittelst Quecksilbers benutzte. Die vollständige Verbrennung von einem Grm. Oxalsäure durch 2 Grm. Jodsäure erfordert 4 bis 5 Tage; da aber die entwickelten Mengen Kohlensäure sehr beträchtlich sind, so kann die Einwirkung von Stunde zu Stunde beobachtet werden. Die relativen Mengen der Jodsäure haben keinen merklichen Einfluss, sobald nur überhaupt eine zur Verbrennung genügende Menge vorhanden ist; wesentlich dagegen wirken Wärme, Licht und Berührung.

Arbeitet man bei einer Temperatur von +18—20°, so erscheint erst nach 3—4 Stunden reducirtes Jod, und die Verbrennung von einem Grm. Oxalsäure erfordert 4—5 Tage. Temperaturänderungen dagegen ändern diesen Vorgang beträchtlich. So war bei +10° selbst nach 20 Stunden keine Reaction bemerkbar, während sie bei 60° so heftig wurde, dass 1 Grm. Oxalsäure in einigen Minuten in Kohlensäure verwandelt war. Am günstigsten ist die Temperatur von 18—20°, indem man eine ununterbrochene Gasentwickelung hierdurch erreicht, die 4—5 Tage hindurch fortdauert.

Die Einwirkung des Lichtes auf dieses Gemenge von Oxalsäure und Jodsäure macht sich so lebhaft bemerklich, dass sie selbst die geringen Schwankungen veränderten Lichts ausdrückt, und ich konnte, indem ich ein paar dieser Apparate zugleich anwandte und die entwickelten Gasvolumen maass, leicht den Theil des Gases ausmitteln, welcher dem Einflusse des Sonnenlichtes zufiel.

Als ich nämlich zwei Apparate bei gleicher Temperatur, den einen dem Sonnenlichte direct aussetzte, den andern durch schwarzes Papier oder Metall davor schützte, sah ich den erstern sich bald durch Jod färben und nach einigen Minuten Kohlensäure entwickeln, so dass nach Verlauf von drei Stunden 40 Cubikcentimeter derselben erhalten waren, während im zweiten sich kaum Jod ausgeschieden und sich gar kein Gas entwickelt hatte. In einem zweiten Versuche wurden zwei ähnliche Apparate, die vorher im Verlaufe mehrerer Stunden bei 19° regulirt waren, der eine den Sonnenstrahlen ausgesetzt, der andere unter Einwirkung des zerstreuten Lichtes gelassen; die Temperatur war beiderseits dieselbe geblieben. Der dem Sonnenlichte ausgesetzte Apparat producirte 72 Centim. Kohlensäure, der andere nur 6. Dieser

Versuch war von 9 bis 11 Uhr angestellt. Ein auf dieselbe Weise von 11 bis 1 Uhr angestellter Versuch gab eine noch grössere Differenz, im Sonnenlichte 73 Centim., im zerstreuten Lichte 4 Centim.

Bei einer Temperatur von + 10° reicht das Sonnenlicht hin, die Einwirkung so sehr zu beschleunigen, als dieses im zerstreuten Lichte nur durch eine Temperatur von + 25° hervorgebracht werden kann. Es scheint demnach, dass man leicht die Bedingungen, die theils dem Lichte, theils der Wärme allein bei der Oxydation der Oxalsäure zufallen, angeben könne.

Ein genaueres Studium dieses Zusammenhanges des Lichtes mit unserer Zersetzungsweise würde nähere Betrachtung specieller Zweige der Wissenschaft erfordern, die nicht eigentlich in's Gebiet der Chemie im engeren Sinne gehören. Ich begnüge mich, die Grundprincipe anzudeuten, die vielleicht für photometrische Bestimmungen von Nutzen sein können. Man erkennt leicht das Interesse, welches eine von Licht bedingte Reaction, die mit Gasentwickelung verbunden ist, darbietet.

Mit Hülfe des oben genannten Apparates wird das Gas gemessen, sowie es sich entwickelt. Indem nun die Farbe, die das Jod dem Wasser mittheilt, einige Schwierigkeiten in den Weg legen könnte, suchte ich noch andere Mittel, die unter dem Einflusse des Sonnenlichtes messbare Gasentwickelungen veranlassen sollten. Nach einigen Versuchen fand ich dann, dass Wasserstoffhyperoxyd diese Bedingungen erfülle.

Es reicht zu diesem Zwecke hin, Baryumhyperoxyd in sehr verdünnter Salzsäure aufzulösen, bis die Flüssigkeit so viel Sauerstoff aufgenommen hat, dass sie ihr drei- bis vierfaches Volumen Sauerstoff zu entwickeln vermag. Diese Flüssigkeit, die, nun vor dem Lichte geschützt, keine einzige Blase von Gas entwickelt, giebt unter Einfluss des Lichtes sogleich eine bedeutende Menge entwickelten Gases, welche durch directes Sonnenlicht noch vermehrt wird.

Die Wirkung von Platinschwamm auf eine Lösung von Oxalsäure und Jodsäure zeigt ähnliche Analogien als das Wasserstoffhyperoxyd. Bei einer Temperatur, bei welcher die beiden Körper gar nicht auf einander einwirkten, erzeugte Platinschwamm unmittelbar eine Entwickelung von kohlensaurem Gase. Hat man zwei dergleichen Apparate so regulirt, dass sie gleiche Quantitä-

ten Gas in gleichen Zeiten entwickeln, so wird, wenn man einerseits Platinschwamm anwendet, die Entwickelung um das 25- bis 30fache beschleunigt. Erhält man im erstern Falle 2—3 Maass Gas, so findet man im zweiten 60—90 Maass. Die anfängliche Einwirkung habe ich auf 60fache Verstärkung berechnet.

Um den Einfluss der Oberflächen bei dieser offenbar katalytischen Wirkung auszumitteln, habe ich den Platinschwamm durch Platinbleche ersetzt, indem ich 2 oder 3 sehr dünne Bleche, jedes von 84 Centim. Fläche, hineinwarf. Die Gasentwickelung nahm indessen hierdurch nicht merklich zu, indem sich die Bleche mit Gasblasen von anhaftender Kohlensäure bedeckten, welche die weitere Einwirkung störten.

Eine verschiedene Quantität von Platinschwamm hingegen hat sehr merklichen Einfluss; indessen ist das Resultat keinesweges dem Gewicht proportional. Als ich einerseits 5 Grm. Platinschwamm anwandte und andererseits 10 Grm., verhielten sich die Gasmengen wie 3 : 4.

Holzkohle vermehrt ebenfalls die Gasentwickelung anfänglich, später verlangsamt sich dieselbe und überhaupt steigert sie diese nur bis auf das Doppelte.

Die katalytische Wirkung, welche sich hier unter dem Einflusse von Platinschwamm zeigt, giebt uns eine entgegengesetzte Anschauung von derjenigen, welche bei wässerigen Lösungen stattfindet. Specielles Studium führten Reiset und mich überhaupt dahin, anzunehmen, dass der Platinschwamm ein durch Contact auf trocknem Wege wirkender Körper sei. Wasserstoffhyperoxyd verhielt sich hierbei zwar eigenthümlich, indessen könnte man diesen Fall vor der Hand als eine Ausnahme betrachten. Eben so wie hier die Zersetzung der Oxalsäure durch Jodsäure bedingt oder beschleunigt wurde, sieht man leicht ein, welche neue Ausdehnung die chemischen Erscheinungen bekommen, wenn sie auf Contactwirkung zurückgeführt werden.

Es bleibt mir nur noch übrig, von einer höchst eigenthümlichen Wirkung der Blausäure auf die Oxydation der Oxalsäure zu reden. Es genügen einige Tausendtheile von Blausäure, um die Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure vollständig zu hemmen. Eine Temperatur von 60—80° ist nun ganz ohne Wirkung, während sie sonst ein wahres Aufbrausen veranlasst. Bei 20 Grm. Jodsäure, die in wenig Wasser gelöst, und 10 Grm.

Oxalsäure, welche mit 50 Grm. Wasser in einem kleinen Kolben gemischt waren, reichten 10 Tropfen einer Blausäure, die höchstens 15 Proc. wasserfreie Säure hielt, hin, um die Gasentwickelung vollständig im Verlauf von 14 Tagen zu hemmen. Später wurde allerdings die Einwirkung der Blausäure überwunden, indem sich Jod zeigte.

Dieser Einfluss der Blausäure zeigt sich nun fast überall bei der Verbrennung organischer Stoffe durch Jodsäure, und lehrt, wie sehr die chemischen Reactionen abhängig sein können von der Gegenwart scheinbar unbedeutender Substanzen. So weit ich diesen seltsamen Gegenstand habe analytisch verfolgen können, sind die Resultate in Folgendem enthalten. Die Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure zerfällt in zwei wohl zu trennende Vorgänge: 1) Oxydation allein durch Jodsäure, sie ist die anfängliche, und 2) Oxydation durch Jodsäure bei Gegenwart von Jod. Die erste Einwirkung ist unverhältnissmässig gering und zeigt sich selbst bei Gegenwart von Blausäure; die zweite ist im Gegentheil sehr stark, sie kann aber nicht beim Contact mit Blausäure vor sich gehen, und es ist dieses natürlich, indem dieselbe das Jod, welches sich in Folge der ersten Einwirkung ausschied, durch Umwandlung in Jodcyan und Jodwasserstoffsäure verschwinden macht, und ich habe es nicht ohne Erstaunen bestätigt gefunden, dass bei Gegenwart von Jodcyan die Jodwasserstoffsäure nicht durch Jodsäure zersetzt wird.

Demnach ist leicht vorauszusehen, dass die Kohlensäure sich viel leichter durch Zersetzung der Oxalsäure bilden werde, wenn man zuvor etwas Jod mittelst Jodwasserstoffsäure aus der Jodsäure frei macht. Dieses haben meine Versuche in der That bestätigt. In zwei vergleichungsweise angestellten Versuchen erhielt ich durch dieses Verfahren zwei und ein halb Mal so viel Kohlensäure.

2) *Allgemeine Eigenschaften der Verbrennung organischer Körper durch Jodsäure.*

Die Oxydation organischer Körper durch Jodsäure kann nur bei löslichen mit Erfolg unternommen werden. Es fallen mithin die Fette, die Harze und die äth. Oele von selbst hinweg. Die Substanzen, die ich behandelte, ordnen sich in drei wohl zu unterscheidende Classen. 1) Solche, die sich nach Art der

Oxalsäure oxydiren, d. h. solche, deren Verbrennung langsam vor sich geht und allein von der Jodsäure oder vielmehr von der Jodsäure und Gegenwart von Jod abhängt. Hierher gehören neben Oxalsäure Ameisensäure, Weinsäure, Mekonsäure, Citronensäure, Milchsäure, Schleimsäure; ferner Stärke, Dextrin, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Salicin, Gummi; eben so das Kartoffelfuselöl und der Benzoylwasserstoff, welcher letztere sich in Benzoësäure verwandelt. Alle diese Körper erleiden dieselbe Störung bei ihrer Verbrennung als die Oxalsäure, wenn Blausäure zugegen ist, selbst bei einer Temperatur von 100° und während der Zeit von mehreren Stunden.

Die Verbrennung aller der hierher gehörigen Körper erleidet merkliche Abänderungen bei Gegenwart von Platin und bei Einfluss des Lichtes. Kartoffelfuselöl und Benzoylwasserstoff ausgenommen, erhält man immer Kohlensäure und meistens ist die Verbrennung vollständig. So wird z. B. Rohrzucker so vollständig verbrannt, dass die Kohlensäure genau dem Kohlenstoffgehalte desselben entspricht, wie bei einer Elementaranalyse. Bei Salicin, Milchzucker, Weinsäure und Citronensäure scheint dieses nicht so exact stattzufinden, wenigstens nur, wenn man einen sehr grossen Ueberschuss von Jodsäure anwendet. Dazu geht die Verbrennung so langsam vor sich, selbst bei 100°, wie sie mir sonst bei diesen Versuchen nicht weiter vorgekommen ist. Um einige Beispiele anzuführen, so bedarf es nicht weniger als einer ununterbrochenen Behandlung von 24 Stunden, um aus 1 Grm. Zucker alle Kohlensäure zu gewinnen, selbst wenn man einen grossen Ueberschuss von Jodsäure anwendet. Noch langsamer geht es mit Citronensäure und Milchzucker, merkwürdig widersteht der Traubenzucker dieser Einwirkung. Interessant ist es, dass der weiche diabetische Zucker sich sehr schnell und der harte und krystallisirte derselben Krankheit sich kaum oxydirt.

2) Es scheint passend, unter einer zweiten Classe alle die Substanzen aufzuzählen, welche sich selbst bei Gegenwart von Blausäure oxydiren lassen. Hierher gehören Albumin, Fibrin, Leim; ferner Aceton, Gallussäure, Gerbsäure, Kreosot und Morphin. Die vier letzgenannten Körper oxydiren sich so heftig, dass es wohl einzusehen ist, wie die Gegenwart der Blausäure nichts ändert. Mit Aceton bildet sich ein ölartiges, ganz eigen-

thümliches Product, es scheidet sich gar kein Jod aus, Blausäure kann mithin auch hier nichts ändern. Diese Classe bietet besonders merkwürdige Metamorphosen dar, und einige Versuche lassen mich die Entdeckung noch mancher interessanten Producte hier hoffen.

In allen diesen Fällen ist nöthig, die Jodsäure so wirksam als möglich zu machen, weshalb man sie im Ueberschusse anwendet. Diesen Ueberschuss entfernt man nachher wiederum durch Jodwasserstoffsäure. Das ausgeschiedene Jod trennt man durch Filtriren und Erwärmen bis auf 100°.

Die Art und Weise, in welcher Eiweiss und Leim durch Jodsäure reducirt werden, ist wesentlich verschieden von derjenigen, welche bei Morphin stattfindet. Aber nicht so verhält es sich bei Gerbsäure und Gallussäure, und man kann sagen, dass Gerbsäure, Gallussäure und Morphin sich hier dem Auge entziehen. Will man weiter diese Aehnlichkeit verfolgen, so erinnere man sich, dass die Reactionen des Morphins auf die Eisenoxydsalze denen ganz nahe stehen, welche sehr kleine Mengen Gallussäure und Gerbsäure hervorbringen; ohne sie lösen sie sich alle drei, wenn schon in verschiedenem Grade, in Weingeist. Eine dritte charakteristische Reaction, welche das Morphin darbietet, indem sich dasselbe mit Salpetersäure roth färbt, könnte sie unterscheiden, indessen geben Gerbsäure und Gallussäure analoge Farben. Weiter will ich die schon zu zahlreich gewordenen Beziehungen unter diesen Körpern nicht ausdehnen, sie schienen mir nur, so wie ich hier darauf geführt wurde, einer besonderen Betrachtung würdig.

3) Zur dritten Classe möchte ich die Körper zählen, die löslich sind und von Jodsäure nicht verändert werden: die Camphersäure, Essigsäure, Buttersäure und den Harnstoff. Die Essigsäure, welche ich anwandte, enthielt auch bei allen Proben eine kleine Menge einer durch Jodsäure zerstörbaren Substanz; eben so die Buttersäure, welche ich Pelouze verdankte. Der Leim und die durchsichtigen Körper des Auges widerstehen der Oxydation, selbst bei 100° und länger fortgesetzter Einwirkung. Man muss sich wundern, dass diese Körper vom Albumin und Fibrin abweichen. Indessen muss man bemerken, dass Albumin und Fibrin im Lebensprocesse dazu bestimmt sind, durch Oxydation Veränderungen zu erleiden, während Leim und der Krystallkörper aus-

dauern müssen. Was den Harnstoff anbetrifft, wenn schon derselbe durch manche empirische Mittel oxydirt werden mag, so ist es klar, dass derselbe bereits oxydirenden Einflüssen unserer Organe ausgesetzt war; dasselbe kann man von der Buttersäure und der Essigsäure sagen.

Kurz zusammengefasst, kann man sagen, dass die organischen Substanzen durch Jodsäure langsam, aber fast vollständig verbrennen, so wie bei einem Lebensprocesse.

Dahingegen entziehen sich dieser Art der Verbrennung die vom Organismus ausgesonderten, die verbrannten Producte, ebenso die beständigen Stoffe unserer Organe. Ohne ein besonderes Gewicht auf die Modificationen zu legen, welche die Blausäure auf gleiche Weise beim Lebensprocesse, wie bei der oxydirenden Kraft der Jodsäure hervorruft, so glaube ich dennoch diese Parallele nicht gerade verwerfen zu dürfen. Ich schliesse mit der Bemerkung, dass weder die gelbe noch die rothe Eisencyankaliumverbindung die Verbrennung durch Jodsäure hindert, so wie man weiss, dass sie selbst bei beträchtlichen Gaben dem Organismus nicht nachtheilig sind.

3) *Ueber den Einfluss kleiner Mengen auf chemische Wirkungen.*

Wenn man sich gewöhnt hat, überall bei den chemischen Erscheinungen die einfachen Gesetze der Affinitat aufzusuchen, wenn ferner die täglich vervollkommnete Bestimmung der Atomgewichte die Lehre von den Verhältnissen unter äquivalenten Gewichts- oder Volumtheilen bereits zu einer der interessantesten der Chemie erhoben hat, so erscheint es um so mehr natürlich, wenn man die ganze Aufmerksamkeit diesem Theile der Chemie besonders widmet.

Aber neben diesen Verhältnissen nach Aequivalenten werden wir stets auf Thatsachen geführt, bei welchen unbegrenzte Massen den Gesetzen der unendlich kleinen folgen, und wo sich dieses bei merkwürdigen Erscheinungen zeigte, hat man sich leicht bequemt, die Gründe aufzusuchen. So wurde die durch einen Funken eingeleitete Verbrennung organischer Körper, die dann continuirlich fortschreitet, bald durch die chemische Analyse zu einem der elementarsten Dinge. Wo sich dieses Phänomen indessen in geringerem Maassstabe zeigt, wo es sich hinter hervor-

stechenden Reactionen der Massen versteckt, vermissen wir bis jetzt ihre Erklärung.

Die Thatsachen, welche uns die Wirkung sehr kleiner Massen bemerklich machen, sind bereits fast zahllos. Aber man begnügt sich, um so zu sagen, fast damit, sie nur zu bezeichnen, und die grosse Aufmerksamkeit, die man bei gewöhnlichen chemischen Ereignissen überall angewandt findet, vermissen wir hier fast völlig. Eine einzige Blase Sauerstoffgas ruft die Gährung des Traubensaftes hervor, einige Tropfen Kreosot verhüten die rasche Fäulniss thierischer Substanzen. Die Chemie hat sich bisher eben so wenig um die Ursachen dieser Erscheinungen bekümmert, als um die Betrachtung der Art und Weise, wie einige Tausendtheile eines Heilmittels den Organismus fördernd, und die Gifte tödtend wirken können.

Sollte es nun in der That unmöglich sein, die Einzelheiten der Aufeinanderfolge bei diesen Erscheinungen, so dunkel und so delicat sie auch sein mögen, zu verfolgen? Ich glaube es nicht. Die langsame und allmählige Umwandlung des Oxamids in oxalsaures Ammoniak durch Gegenwart einer starken Säure hat schon längst ein ermuthigendes Beispiel gegeben. Hier sieht man, wie der erste Schritt der Reaction alle die übrigen hervorruft und sich die ganze Umwandlung ganz regelmässig und einfach gestaltet. Ich habe mich bei mehreren Arbeiten bemüht, die einzelnen Phasen solcher Erscheinungen gehörig zu unterscheiden, und bin zu der Ueberzeugung gekommen, dass man durch gehöriges Sondern der Erscheinungen ganz einfache Gesetze der Affinität finden wird. So die Umsetzung von chlorsaurem Kali in jodsaures durch Jod, nicht allein auf trocknem Wege nach Wöhler, sondern sogar auf nassem, bei Gegenwart einer starken Säure; die Darstellung des salpetersauren Aethers, indem man durch ein wenig Harnstoff die Bildung von salpetriger Säure verhütet; der Einfluss der salpetrigen Säure auf die Oxydation der Metalle durch Salpetersäure, die Vernichtung der oxydirenden Kraft der Jodsäure durch einige Tropfen Blausäure; alles dieses sind Beispiele des Einflusses kleiner Quantitäten. So verschieden nun auch alle diese einzelnen Thatsachen erscheinen, so sind sie sämmtlich auf die ganz normalen Affinitäten zurückführbar. Ich schliesse mit der Bekanntmachung einer Thatsache, welche zeigt, wie sehr verschieden geringe Quantitäten wirken können.

Bei den Resultaten einer Untersuchung, welche ich binnen Kurzem der Academie vorlegen werde, habe ich gefunden, dass es bei gleicher Zusammensetzung zwei verschiedene Quecksilberoxyde giebt. Das eine ist roth, das andere gelb; sie geben zwei isomere und grosse Reihen von Oxychloriden, in welchen man stets leicht das eine wie das andere erkennt. In einer dieser Reihen kann man willkührlich ein schwarzes Oxychlorid hervorbringen, welches dem rothen Oxyde entspricht, und eben so ein rothes Oxychlorid, welches dieselbe Zusammensetzung hat und dem gelben Oxyde entspricht. Diese so verschiedenen Verbindungen erhält man bei Anwendung derselben Reagentien und bei denselben Proportionen derselben. Das einfache Gemenge der Reagentien bringt constant das rothe Oxychlorid hervor; aber eine geringe Quantität des schwarzen Oxychlorids hinzugefügt, bewirkt sogleich die Entstehung des schwarzen an der Stelle des rothen.

Dieser eigenthümliche Vorgang chemischer Erscheinungen ist gewiss besonderer Aufmerksamkeit würdig. Man muss berücksichtigen, dass die Reactionen nicht allein unter äquivalenten Massen stattfinden, sondern dass sie auch zugleich den Gesetzen sehr kleiner Mengen folgen. Eine geringe Quantität hemmt oder vernichtet die Verbindung der grössten Massen.

Man muss sich bemühen, die Art und Weise, wie man secundäre Affinitäten verhütet, ausfindig zu machen, indem man die anfänglichen Reactionen namentlich berücksichtigt. Man muss Schritt für Schritt solche, wenn auch kleine Vorgänge verfolgen, die sich in einem fort wiederholen und die mit der Zeit die grössten Massen umwandeln.

Indem man sich nun mit diesen Reactionen vertraut macht, zuerst da, wo sie einfach und bestimmt und nicht zu zahlreich auftreten, und wo man einem jeden Reagens seinen Antheil an dem Resultate beilegen kann, wird man ohne Zweifel dahin gelangen, selbst für die verwickeltsten Erscheinungen der Metamorphosen, so wie sie sich jetzt bei den organischen Erscheinungen zeigen, den Faden des Zusammenhanges zu entdecken.

III.

Brief von Faraday an Dumas über flüssig dargestellte Gase.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Janvier* 1845.)

Ich statte Ihnen meinen Dank ab für das Interesse, welches Sie meinen Versuchen schenken. Wiewohl sie mich seit 6 Monaten beschäftigen, so sind sie sehr bald mitgetheilt. Sie erinnern sich der Versuche, welche Aimé (*Annales de Chimie et de Physique, III. Série. Tom. VIII. p.* 257) gemacht hat; er liess Gase auf den Meeresgrund hinab, um sie auf diese Weise einem grossen Drucke auszusetzen. Diese Resultate liessen sich während des Druckes nicht beobachten, dazu waren sie bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Eben so erinnern Sie sich der Versuche von Cagniard de la Tour über den Aether, durch welche er ausmittelte, dass die Flüssigkeiten sich bei einer gewissen Temperatur in Dampf verwandeln, ohne ihr Volumen zu ändern.

Wenn nun dieser Punct des Flüssigwerdens immer tiefer liegt, so wie die Körper an Flüchtigkeit und Leichtigkeit zunehmen und nur als Gase existiren, so hat man nur sehr wenig oder gar keine Hoffnung, Körper wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff flüssig zu machen, so lange man bei gewöhnlicher Temperatur operirt, da ihr Punct des Flüssigwerdens höchst wahrscheinlich unter der gewöhnlichen, selbst unter einer sehr erniedrigten Temperatur liegt.

Sie haben hierin den Schlüssel zu meinen Versuchen.

Ich habe mir zuerst eine sehr niedrige Temperatur zu verschaffen gesucht, und zwar auf dem Wege, dass ich das Thilorier'sche Bad von fester Kohlensäure und Aether anwandte; nur bediente ich mich dabei zugleich eines Recipienten der Luftpumpe, unter welchen ich das Bad brachte. Indem ich nun immer den Raum leer erhielt, habe ich die Temperatur so erniedrigt, dass die Kohlensäure im Bade nicht flüchtiger mehr war als Wasser bei 30°; denn das Barometer hatte nur 28,2 Zoll, während es ausserhalb 29,4 zeigte.

Weiter verfuhr ich nun, indem ich kleine Glas- und Kupferröhren mittelst Stöpsel und Hähnen so vorrichtete, dass ich durch zwei Pumpen Gase so zusammendrücken konnte, dass sie einen

Druck von 40 Atmosphären zu tragen hatten und dabei zugleich einer solchen Kälte unter dem Apparate ausgesetzt wurden.

Wie ich erwartete, bekam ich Resultate, die ich ohne eine solche Temperaturerniedrigung nicht würde erreicht haben, vorzüglich bei dem Festwerden gasförmiger Körper. Ich theile Ihnen diese verschiedenen Resultate hier in der Kürze mit.

Derjenigen Gase, welche man bereits verdichtet hat, erinnern Sie sich, und ich glaube, dass ich diesen noch das Arsenwasserstoffgas hinzufüge. Es ist im Uebrigen wahrscheinlich, dass Aimé bereits das ölbildende Gas und das Fluorsilicium condensirt hat.

Oelbildendes Gas giebt eine schön klare Flüssigkeit, sie ist farblos, durchsichtig, wurde aber nicht fest; sie löst Harze, Fette und bituminöse Körper auf.

Jodwasserstoffsäure kann man flüssig und fest erhalten; fest ist sie eine ganz dem Eise ähnliche Masse, meistens rissig, ganz hell und durchsichtig.

Bromwasserstoffsäure eben so, sie ist in beiden Zuständen ebenfalls durchsichtig und klar.

Diese beiden Säuren bedürfen einer sehr sorgfältigen Destillation in verschlossenen Gefässen und starken Druck, um völlig farblos erhalten zu werden.

Fluorkieselgas wurde bei der allerniedrigsten Temperatur flüssig. Es ist in diesem Zustande äusserst beweglich, sehr flüssig, wie warmer Aether. Diese Flüssigkeit bringt ungefähr einen Druck von 9 Atmosphären hervor und wird nicht fest. Sie ist durchsichtig und farblos.

Fluorbor- und *Phosphorwasserstoff* gaben einige Zeichen der Verdichtung.

Chlorwasserstoff wird leicht schon bei weniger als dem Druck einer Atmosphäre flüssig, wird aber nicht fest.

Schweflige Säure wird gleich fest, wie man erwarten konnte.

Schwefelwasserstoff wird fest und stellt eine weisse durchsichtige, krystallinische Masse dar, wie erstarrtes salpetersaures Ammoniak oder Campher oder erstarrtes Wasser.

Kohlensäure, welche auf diese Weise aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, ist ein sehr schöner Körper, ganz durchsichtig wie Krystall, so dass ich nicht sehen konnte, ob das Glas voll oder leer war, und deswegen erst einen Theil

schmelzen lassen musste. Die feste Kohlensäure übt einen Druck von 6 Atmosphären aus, daher wird sie so leicht fest, wenn man sie an die freie Luft lässt.

Chloroxyd ist eine schöne roth orangefarbene krystallinische Masse, sehr mürbe, zeigt keine Spur explosiver Eigenschaften.

Stickstoffoxydul hatte ich schon früher verdichtet. Ich habe gelesen, dass Hr. Natterer meine Versuche wiederholt hat, indem er eine Pumpe zum Drucke anwandte. Ich habe es mir ebenfalls mit meiner Pumpe flüssig gemacht, aber noch mehr, ich habe es auch in den festen Zustand gebracht. Ich erhielt einen schönen, krystallinischen, durchsichtigen oder farblosen Körper, aber in diesem Zustande hält sein Dampf nicht einer Atmosphäre das Gleichgewicht; es stimmt dieses noch mit einem andern Versuche überein, wobei ich ein Gefäss öffnete, welches das flüssige Stickoxydul enthielt, und nun durch das Verdampfen eines Theiles das übrige erkältete, aber nicht fest machte. Die Kälte, die durch dieses Verdampfen hervorgebracht wird, ist sehr gross, und ich prüfte sie dadurch, dass ich ein mit flüssigem Stickgas gefülltes Röhrchen in ein Bad von fester Kohlensäure und Aether stellte. Dieses, welches so augenblicklich das Quecksilber zum Gefrieren bringt, verhielt sich wie eine heisse Flüssigkeit und brachte augenblicklich das Stickoxydul zum Kochen. Ich bin jetzt damit beschäftigt, ein Bad von flüssigem Stickoxydul bei Versuchen über Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff anzuwenden, denn wenn dieses ebenfalls unter der Luftpumpe behandelt wird, so wird es auch hier das Kohlensäurebad noch übertreffen.

Cyangas erstarrt, wie es schon Boussy gezeigt hat.

Ammoniak, rein und trocken, kann man im festen Zustande erhalten; es erscheint weiss, krystallinisch und durchsichtig, schwerer als flüssiges Ammoniak, und riecht kaum, der schwachen Tension bei dieser Temperatur wegen.

Arsenwasserstoff und *Chlor* gingen aus dem flüssigen nicht in den festen Zustand über.

Weingeist wird dick wie ein kaltes Oel, aber er krystallisirt nicht, noch weniger das Caoutchén, Campher und das Terpentinöl, aber diese Körper werden leimartig.

Kohlenoxyd und *Stickoxyd* gaben kein Zeichen des Flüssigwerdens bei der allerniedrigsten Temperatur und einem Drucke von 30 — 35 Atmosphären.

Bei diesen Versuchen allen habe ich dann noch verschiedene Beobachtungen über die relativen Zahlen ihrer Schmelzpuncte, Tension bei verschiedenen Temperaturen u. s. w. gemacht. Ich werde diese in einer Abhandlung über diesen Gegenstand mittheilen, wobei ich hoffe, einiges Neue über den flüssigen Zustand des Sauerstoffes, Stickstoffes und Wasserstoffes mittheilen zu können.

Wird es sich nun zeigen, dass der Wasserstoff ein Metall ist, wie Sie glauben? Der Stickstoff, wird er ein Metall sein oder wird er wohl seinen Platz unter den Nichtmetallen behalten? Der Versuch wird es uns lehren.

IV.

Ueber das Chrom.

Von

Eug. Péligot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Janv.* 1845.)

(Auszug.)

Ich werde in dieser Abhandlung einige Chromverbindungen bekannt machen, welche ein helleres Licht über das Chrom und seine nahe Verwandtschaft mit Eisen und Mangan verbreiten. Ich wurde auf diese Untersuchung durch meine Arbeiten über das Uran geführt, indem ich unsere Kenntnisse über dieses Metall durch ein genaueres Studium beträchtlich erweiterte, und wenn sie auch mehrfach durch Umstände, die ich nicht ändern konnte, unterbrochen wurde, so enthält sie bereits Einiges, was mir der Mittheilung werth scheint.

Bei der Darstellung des violetten Chlorchroms $Cr_2 Cl_3$ durch Glühen eines Gemenges von Kohle und Chromoxyd in einem Strome Chlorgas, erzeugt sich oft ein Körper, welcher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen zu sein scheint. Er erscheint bald in Gestalt sehr feiner, weisser und seidenartiger Krystalle, bald findet er sich in geschmolzenen, farblosen Massen von faseriger Textur. Mit Luft in Berührung, verändert er sich schnell, indem er zu einer grünen Flüssigkeit zergeht.

Es ist nun sehr schwierig, diesen neuen Körper in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu bekommen, indem er mit sämmtlichen übrigen, die zu seiner Entstehung beitrugen, gemengt ist; indessen lassen meine Analysen dennoch keinen Zweifel, dass es eine Chlorverbindung des Chroms zu gleichen Aequivalenten ist.

Dagegen bietet sich durch Behandlung des violetten Chromchlorids mit Wasserstoff ein Weg dar, auf welchem man dieselbe Verbindung leicht in grosser Menge und rein erhalten kann. Sie bildet sich schon bei einer Temperatur, wobei das Glasrohr noch nicht leidet, und die Umwandlung ist vollständig, wenn sich kein salzsaures Gas mehr entwickelt. Man hat alsdann im Glasrohre ein weisses filzartiges Product in der Form der angewandten Chloridmassen. Dieses erhaltene Chromchlorür löst sich in Wasser unter Wärme-Entwickelung zu einer blauen Flüssigkeit auf, welche sich am Luftzutritt sehr schnell grün färbt, denn sie absorbirt den Sauerstoff mit ausserordentlicher Begierde. Dieser Umstand macht das Studium seiner Reactionen sehr misslich.

Durch die Analyse habe ich folgende Zahlen erhalten:

	1.	2.	3.
Angewandte Substanz	0,934	2,054	2,027
Chlorsilber	2,213	4,714	2,690
grünes Chromoxyd	0,562	1,281	1,246,

welche zu folgender Formel führen:

		Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
Cl	= 442,6	57,4	58,4	56,7	57,0
Cr	= 328,0	42,6	39,4	42,7	42,0
	770,6	100,0	97,8	99,4	99,0.

Das Chrom ist hierin nach der von mir gegebenen Zahl berechnet, weil ich das gebräuchliche Atomgewicht = 351,8 zu hoch fand.

Das reine Chromchlorür habe ich dargestellt, indem ich nach der oben angegebenen Methode verfuhr; um indessen das Wasserstoffgas von allem Sauerstoffgas zu befreien, ging dasselbe zunächst in eine Lösung von Zinnchlorür in Kali, wurde dann durch Schwefelsäure getrocknet, hierauf ging es über rothglühendes

Kupfer und wurde dann nochmals durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregeln, so läuft man Gefahr, ein Product zu erhalten, welches in Wasser nicht vollständig löslich ist und nicht die Eigenschaften einer bestimmten Verbindung hat. Es erklärt dieses, wie Moberg, welcher 1843 die Wirkung von Wasserstoff auf Chromchlorid angegeben hat, die eigentliche Natur des Chromchlorürs übersehen konnte. Sein Product hinterliess immer einen Rückstand beim Auflösen in Wasser, etwa an 7 Procent, und wiewohl er sich nicht über das lösliche Product ausgesprochen hat, so scheint er anzunehmen, dass es Sauerstoff enthalte.

Ich muss hinzufügen, indem ich Moberg's Verfahren zwar modificirt anwandte, um das Chromchlorür zu erhalten, dass ich schon vor ihm 1842, wie dieses mehrere Chemiker, denen ich es mittheilte, bezeugen können, damit beschäftigt war, die Existenz und die Eigenschaften dieses Körpers festzustellen, welchen ich aus Chromchlorid, Kohle und Chlor darstellte.

Das Chromchlorür $Cr\,Cl$ entspricht dem Chromoxydul $Cr\,O$, welches bisher in der Reihe fehlte.

Die Menge Sauerstoff, welche die blaue Lösung des Chromchlorürs unter grüner Färbung derselben aufnimmt, habe ich bestimmt, indem ich in eine graduirte Glocke, die mit Sauerstoff angefüllt war, eine gewogene Menge des Chlorürs und eine bestimmte Menge Wasser, um es zu lösen, brachte. Ich fand, dass 7,70 des Chlorürs 0,5 Sauerstoff aufnahmen. Drei Versuche, die sehr gut unter einander stimmten, gaben mir diese Zahlen. Die hieraus entspringende Formel $Cr_2\,Cl_2\,O$ verhält sich zum Chromoxyd $Cr_2\,O_3$ eben so wie die Chlorochromsäure $Cr\,Cl\,O_2$ zur Chromsäure $Cr\,O_3$.

Sehr merkwürdig ist die Wirkung des Chromchlorürs auf Chromchlorid und erklärt zugleich die sehr verschiedenen Angaben über die Löslichkeit des Chlorids. Das nach der angegebenen Methode erhaltene violette Chlorid ist in der That durchaus unlöslich, sowohl in kaltem als heissem Wasser, eben so in mit irgend einer Säure beladenem Wasser, selbst kochende, concentrirte Schwefelsäure und Königswasser greifen dasselbe nicht an. Es löst sich aber sehr leicht in einer Flüssigkeit, die Chromchlorür enthält, zu einer grünen Flüssigkeit auf, woraus sich der

Irrthum oben genannter Angaben erklärt, indem diese die Eigenschaften eines wässerigen Chromchlorids, so wie man es z. B. durch Behandeln von Chromsäure mit Salzsäure erhält, darbietet.

Die Auflösung des violetten Chlorids durch das Chlorür geht unter starker Wärme-Entwickelung vor sich, weshalb ich glaubte, dass dabei bestimmte Verbindungen stattfänden, und Versuche mit äquivalenten Mengen anstellte; ich fand indessen, dass eine höchst geringe Menge des weissen Chlorürs eine beträchtliche Menge des Chlorids löst, so dass dieses eigentlich keine bestimmten Grenzen hat und nicht eine chemische, sondern eine physikalische Erscheinung ist, vielmehr eine Molecülär-Aenderung des Chlorids.

Um mich hiervon zu überzeugen, habe ich in ein Wasser, welches ein Tausendtheil des Chlorürs gelöst enthielt, Krystalle des Chlorids geworfen; sie verschwanden augenblicklich unter Erwärmung und grüner Färbung der Flüssigkeit, in welcher Menge das Chlorid auch angewandt wurde. Um die Grenze dieser Wirkung ausfindig zu machen, habe ich eine Flüssigkeit, die nur ein Zehntausendtheil an Chlorür enthielt, angewandt, und stets noch grüne Färbung und Erwärmung erhalten, welche Mengen des Chlorids ich auch anwenden mochte. Weiter habe ich diese Versuche gar nicht getrieben, indessen zweifle ich nicht, dass noch viel geringere Quantitäten diese Erscheinung bewirken.

Ich habe ferner gefunden, dass das Chromchlorür, wenn es allen Sauerstoff, den es aufnehmen kann, absorbirt hat, wodurch es also an und für sich grün geworden ist, dadurch die Eigenschaft, das violette Chlorid zu lösen, völlig verloren hat. Man braucht, um diese Eigenschaft zu vernichten, die Lösung nur einige Augenblicke in einer Luft enthaltenden Flasche zu schütteln. Um daher den vorhin angeführten Versuch zu machen, muss man alle Luft entweder durch längeres Kochen, oder durch Kohlensäure austreiben.

Endlich eignet sich weder das auf nassem Wege bereitete Chromchlorid, noch eine andere Chlorverbindung dazu, das violette Chlorür aufzulösen.

Die grüne Flüssigkeit, welche durch Berührung des Chromchlorids mit der sehr verdünnten des weissen Chlorürs entsteht, giebt bei sehr langsamem Trocknen im leeren Raume bei Anwendung austrocknender Mittel körnige Krystalle, welche, wiewohl

sie sehr leicht löslich sind, leicht von der Mutterlauge befreit werden können. Ihre Zusammensetzung ist:

$$Cr_2\,Cl_3 + 12\,HO,$$

und die Analyse gab die folgenden Zahlen:

	1.	2.
Angewandte Substanz	1,529	1,928
Chlorsilber	2,454	3,061
Chromoxyd	0,478	0,577.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.	
			1.	2.
Cr_2 =	656,0	19,7	21,6	21,0
Cl_3 =	1327,9	39,8	39,6	39,1
12 HO =	1350,0	40,5	38,8	39,9
	3333,9	100,0	100,0	100,0.

Ein zweites Chromoxydhydrat mit dem halben Wassergehalte des vorigen erhält man, wenn man die grüne Flüssigkeit, die man durch Behandlung von chromsaurem Blei mit Weingeist und Salzsäure erhielt, im leeren Raume zur Trockne bringt. Es bleibt dabei eine sehr zerfliessliche, amorphe Masse, die sich erhitzt, wenn man sie mit Wasser zusammenbringt.

3,174 Grm. dieses Chlorids wurden in einem bestimmten Volumen Wasser aufgelöst; die Hälfte dieser Lösung lieferte 2,792 Grm. Chlorsilber. Die andere Hälfte gab 0,512 Chromoxyd. Hiernach ergiebt sich die Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
Cr_2 =	656,0	24,6	25,7
Cl_3 =	1327,9	49,9	49,7
6 HO =	675,0	25,5	24,6
	2658,9	100,0	100,0.

Die Differenz im Wassergehalte unter diesen beiden Hydraten kann daher rühren, dass dieses letztere viel länger getrocknet war.

Die blaue Flüssigkeit des Chromchlorürs giebt, wenn sie vor dem Zutritt der Luft geschützt ist, folgende Reactionen.

Mit Kali erhält man unter Wasserstoff-Entwickelung einen braunen Niederschlag; ich komme später darauf zurück.

Der Niederschlag mit Ammoniak ist weisslich-grün, dem Chromoxydhydrat ähnlich, aber etwas heller; er entwickelt kein Wasserstoffgas. Ein Gemenge von Ammoniak und Ammoniaksalz giebt damit eine blaue Flüssigkeit, welche durch Oxydation bald roth wird. Einfach-Schwefelkalium giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelchrom, im Ueberschuss unlöslich; es ist bekannt, dass durch dasselbe Reagens aus den Chromoxydsalzen nur Chromoxydhydrat gefällt wird.

Kaliumeisencyanür schlägt diese Lösung gelbgrün nieder.

Diese Lösung ist gewiss eins der kräftigsten Reductionsmittel, welche man hat.

Mit neutralem chromsaurem Kali giebt sie einen braunen Niederschlag, wahrscheinlich vom Chromdeutoxyd; im Ueberschuss angewandt, löst sich derselbe wieder, die Flüssigkeit wird grün und lässt jetzt nur Chromoxyd erkennen.

Bei Einwirkung von Chlor wird sie unmittelbar grün. Mit Quecksilberchlorid giebt sie sogleich einen Niederschlag von Calomel.

Aus Kupferoxydsalzen fällt die Lösung weisses Kupferchlorür und bei Ueberschuss einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul.

Wolframsäure wird durch die Lösung unmittelbar in das blaue Oxyd verwandelt.

Wirkung von Kali auf Chromchlorür.

Bringt man Kali mit der blauen Lösung des Chromchlorürs in Berührung, so erscheint ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher nach einiger Zeit die röthliche Farbe des Eisenoxydhydrats annimmt. Dieser ist anfangs gewiss Chromoxydulhydrat, welches sich aber schnell verändert und die Veranlassung zu einer Wasserzersetzung giebt, wobei es eine intermediäre Oxydationsstufe zwischen Oxydul und Oxyd, dem Magneteisenstein analog, annimmt.

Diese neue Oxydationsstufe nenne ich, der Nomenclatur gemäss, *Chromdeutoxyd*; sie muss, wie sich ergiebt, unter Wasserstoff-Entwickelung entstehen. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke eine Lösung von Chromchlorür, dann eine Lösung von Kali, so entwickelt sich in demselben Augenblicke, wo der braune Niederschlag erscheint, auch Wasserstoff, welcher

sich oben ansammelt. Aber die Wasserzersetzung ist nur bei Siedehitze vollständig.

Das nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser zurückbleibende Oxyd ist nach dem Trocknen im leeren Raume ein Pulver vom Ansehen des spanischen Tabaks; es wird von Säuren wenig angegriffen. Erhitzt, verliert es anfangs Wasser, bei höherer Temperatur entzündet es sich und wandelt sich plötzlich in Chromoxyd um.

Diese Entzündung findet selbst in einem sauerstofffreien Mittel statt und ist von Wasserstoff-Entwickelung begleitet.

Dieser letztere ist auf Kosten des Hydratwassers gebildet, welches das Oxydoxydul enthält, indem das Oxydul darin sich oxydirt, welches man in $Cr_3 O_4$, wenn man statt dessen $Cr O + Cr_2 O_3$ schreibt, annehmen kann.

Die Zusammensetzung dieses Oxyds habe ich auf folgende Weise ausgemittelt:

1) Indem ich die Gewichtszunahme des Oxyds bestimmte, welches nach dem Glühen des Oxydoxyduls blieb.

2) Indem ich die Menge Wasser wog, welche ein bestimmtes Quantum des Oxyds in trockner Kohlensäure verlor; der Rückstand wurde dabei ebenfalls gewogen und das Volumen des Wasserstoffgases, welches sich durch Oxydation des Oxyduls entwickelte, gemessen. So erhält man durch einen einzigen Versuch alle Elemente, welche die Rechnung erfordert. Der Wasserstoff giebt die Menge des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffes an, eben so die des entsprechenden Wassers; fügt man dazu die im Rohre gesammelte Wassermenge, so hat man die ganze Summe des Wassers, welches das Hydrat enthielt, und welche, vom Totalgewicht der ganzen Masse subtrahirt, das Gewicht des wasserfreien Oxydoxyduls giebt. Die Wägung des hinterbliebenen Oxyds dient zur Controle.

3) Indem ich das Oxydoxydul mit Kupferoxyd, wie bei einer organischen Analyse, mengte und glühte, und das ganze erhaltene Wasser bestimmte.

Die Resultate dieser Analysen sind folgende:

I.	Angewandtes Oxydoxydul	1,233 Grm.
	Oxyd	1,194.
	Angewandtes Oxydoxydul	1,589
	Wasser	0,114.

II.	Angewandtes Oxydoxydul	1,408 Grm.
	Oxyd	1,351.
III.	Angewandtes Oxydoxydul	2,481
	Oxyd	2,402
	Wasser	0,069.

Von dieser letzteren Probe erhielt ich noch 144 Cubikce
Wasserstoff bei 17,5° und 0,750 Mm. Barometerst., woraus
folgende Zahlen berechnen:

	1.	2.	3.	Berecl
Oxyd	96,8	95,9	96,7	95,
Wasser	7,0	—	7,0	7,
die erforderliche Sauerstoffmenge, um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln	—	—	3,8	3,
wasserfreies Oxyd	—	—	92,9	92,

Das durch Kali gefällte Oxyd enthält stets einen Rückhal
Alkali's, wenn man auch noch so lange ausgewaschen hat. D
rührt die etwas zu gross gefundene Menge des Oxyds und d
geringe des Wassers; indessen ändert dieser Umstand die Fo
nicht im mindesten, welche Cr_3 O_4 HO ist.

Essigsaures Chromoxydul

entsteht, wenn man gehörig verdünnte Auflösungen des Ch
chlorürs mit essigsaurem Natron nach Aequivalenten mi
unter violettrother Färbung der Flüssigkeit, als ein sich sc
zu Boden setzender, aus kleinen rothen, glänzenden Kryst
gebildeter Niederschlag.

Um dieses Salz unverändert zu bekommen, welches
Sauerstoff im höchsten Grade leicht absorbirt, ist es durc
nöthig, alle Operationen, wie Filtriren, Waschen, Trocknen
sauerstofffreien Vorrichtungen vorzunehmen, indem man Beh
anwendet, aus welchen man alle Luft durch Kohlensäure austr
eben so muss das Waschwasser durch Auskochen oder durch I
lensäure vollständig sauerstofffrei und auf 50° erwärmt sein.
trocknet im leeren Raume.

Erst nach vollkommenem Austrocknen darf man das
heraus nehmen; denn wenn es noch feucht ist, so absorbi

en Sauerstoff mit solcher Heftigkeit, dass im wahren Sinne eine erbrennung eintritt.

Das Salz ist in kaltem Wasser und Weingeist wenig löslich, heissem Wasser löst es sich; die rothe Lösung nimmt an der ıft schnell die charakteristische violette Farbe der Chromoxydlze an.

Selbst ganz trocken kann man es nur in mit Kohlensäure ler Stickgas gefüllten Flaschen aufbewahren; an der Luft wird ıraus sehr bald ein grünes, in Wasser lösliches Pulver.

Die Analyse dieses Salzes habe ich vielfach wiederholt, in- :m ich bald fand, dass das Atomgewicht des Chroms einer Aen- :rung bedürfe. Ich bestimmte dieses durch mit der grössten ›rgfalt angestellte Analysen, wobei ich die Kohlensäure und das rch Glühen erhaltene Oxyd gewogen habe.

Die Resultate folgen hiernach:

I.	Angewandte Substanz	0,982 Grm.
	Wasser	0,396
	Kohlensäure	0,900
	Substanz	1,061
	Oxyd	0,422
	Substanz	1,120
	Oxyd	0,443.
II.	Angewandte Substanz	2,098
	Wasser	0,820
	Kohlensäure	1,934
	Substanz	1,602
	Oxyd	0,622.
III.	Angewandte Substanz	2,748
	Wasser	1,392
	Kohlensäure	2,491
	Substanz	1,837
	Oxyd	0,716.
IV.	Angewandte Substanz	3,602
	Wasser	1,092
	Kohlensäure	0,480
	Substanz	1,302
	Chromoxyd	3,291.

V.	Angewandte Substanz	1,697 Grm.
	Wasser	0,666
	Kohlensäure	1,552
	Substanz	3,447
	Chromoxyd	1,392.
VI.	Angewandte Substanz	2,183
	Oxyd	0,884.
VII.	Angewandte Substanz	2,099
	Wasser	0,822
	Kohlensäure	1,940
	Substanz	2,267
	Oxyd	0,913.

Hieraus ergeben sich nun folgende Zahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kohlenstoff	24,9	25,1	24,7	24,9	24,9	—	25,2
Wasserstoff	4,4	4,3	4,4	4,1	4,3	—	4,3
Chromoxyd	39,7	38,8	40,2	39,9	40,3	40,4	40,2.

Der gefundene Kohlenstoff und das Wasser des essigsauren Chromchlorürs zeigen nun, dass die Zusammensetzung desselben folgende sein müsse: $C_4 H_4 O_4 CrO$.

Berechnet man nun nach dem Atom des Chroms von Berzelius = 351,8, so erhält man für das Chromoxydul Zahlen, welche zu sehr von den Analysen abweichen, wenn obige Analysen richtig sind. Die Formel giebt nämlich:

$$C_4 = 24,9$$
$$H_4 = 4,1$$
$$O_4 = 33,4$$
$$CrO = 37,6.$$

Dieses Salz müsste 41,8 Chromoxyd geben.

Ohnehin haben wir schon gesehen, dass auch das Chromchlorür zeigte, dass das bisher übliche Atom des Chroms zu hoch sei; die Analysen des esssigsauren Chromoxyduls, welche eine grosse Genauigkeit zulassen, können dazu dienen, dasselbe zu berichtigen.

Das Mittel aus 6 Analysen musste sich in der That der Wahrheit sehr nähern; indessen wird man zugestehen, dass der Verfasser einer Arbeit selbst am besten den Werth seiner Analysen zu beurtheilen weiss, und indem ich, mit den durch die ersten

ınalysen gemachten Erfahrungen ausgerüstet, die 7. mit der llergrössten Sorgfalt anstellte, so ziehe ich statt des Mittels aus ıehreren Analysen diese einzige vor, wonach sich durch folende Proportion: 300: (x + 150) = 25,2 : 40,2 das Atom des hroms = 328 findet.

Nach dieser Zahl berechnet, liefert das essigsaure Chromxyd nach dem Trocknen im leeren Raume die folgenden Reıltate:

C_4	= 300	25,4
H_4	= 50	4,2
O_4	= 400	33,9
CrO	= 428	36,3
	1178	100,0,

ıd müsste beim Glühen 40,5 Chromoxyd hinterlassen.

Da indessen die verschiedenen Analysen dieses Atomgewicht ›ch zu sehr schwankend lassen, indem es darnach zwischen 325 ıd 335 variirt, so bin ich weit entfernt, dieses Atomgewicht als hlerfrei zu betrachten. Dagegen möchte ich bemerken, dass e von Berzelius angewandte Methode der Bestimmung dieses ;oms ebenfalls noch manches zu wünschen übrig lässt. Derlbe hatte eine gewogene Menge von salpetersaurem Bleioxyd ırch neutrales chromsaures Kali gefällt und daraus das Chrom :rechnet, durch Subtraction des Bleioxyds und des in der ıromsäure enthaltenen Sauerstoffes. Abgesehen davon, dass nicht rathsam ist, eine kleine Zahl mittelst des sehr hohen equivalents einer andern Verbindung abzuleiten, so liegt eine hr grosse Schwierigkeit, die man kaum so gross anschlägt, in ›m Umstande, dass das salpetersaure Bleioxyd nicht leicht vollindig getrocknet werden kann. Dazu ist es schwer, neutrales ıromsaures Kali darzustellen und sich davon zu überzeugen, ıss die Verbindung richtig beschaffen ist, und man weiss, dass ein basisches chromsaures Bleioxyd giebt.

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali.

Ich erhielt diese Verbindung, als ich Chromchlorür mit einer ılt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali in Berührung achte und so viel Weingeist hinzugoss, als eben erforderlich, n einen geringen Niederschlag hervorzubringen. Diese Flüs-

sigkeit, wohl verschlossen sich selbst überlassen, giebt nach ei-
gen Wochen blaue Krystalle. Die Krystallform konnte zwar d
Schwierigkeit wegen, welche die schnelle Oxydation der Verbi
dung beim Luftzutritt herbeiführt, nicht genau bestimmt werd
stimmte aber im Aeussern mit dem entsprechenden Eisenoxydul
salze überein und gehört ohne Zweifel jener grossen Gruppe vo
Salzen an, welche zugleich dieselbe Zusammensetzung haben u
in schief rhombischen Säulen krystallisiren. Die Zusammen-
setzung ergiebt sich aus folgender Analyse:

			Formel.	Berechn.	Gefunden. 1.	2.
1)	Substanz	1,890	$2\,SO_3 = 1002$	37,1	—	37,0
	Chromoxyd	0,355	$CrO = 418$	15,9	16,9	17,0
2)	Substanz	1,712	$KO = 590$	—	—	—
	schwefelsaurer Baryt	1,890	$6\,HO = 675$	—	—	—
	Chromoxyd	0,315				
			2695.			

Das Chrom hat demnach 5 Oxydationsstufen und steht d
Eisen in dieser Beziehung, so wie schon ohnehin durch sei
Atomgewicht, sehr nahe.

1) Chromoxydul, CrO, sehr wahrscheinlich dem Eisenoxydul isomorph, absorbirt wie dieses Sauerstoff und als Hydrat zersetzt es das Hydratwasser.

2) Chromoxydoxydul, $Cr_3\,O_4$, dem Magneteisenstein entsprechend, erzeugt sich unter denselben Umständen wie jenes, und ich erinnere, dass Magneteisenstein und Chromeisenstein isomorph sind.

3) Chrombioxydul, CrO_2, welches man wie chromsaures Chromoxyd betrachten kann ($Cr\,O_3\,Cr_2\,O_3$) und welche Verbindung beim Eisen unzweifelhaft erhalten werden muss, wenn man das eisensaure Kali mit einem Eisenoxydsalze versetzt; ohnehin existirt die entsprechende Schwefelungsstufe $Fe\,S_2$.

4) Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, dem Eisenoxyd isomorph.

5) Chromsäure, CrO_3, gewiss mit der Eisensäure isomorph, sobald uns diese genauer bekannt sein wird.

So erscheint es mithin wahrscheinlich, dass alle Chromverbindungen ihre entsprechenden isomorphen Eisenverbindungen

haben; verschieden zeigen sich diese beiden Metalle besonders in ihren Oxydulverbindungen, welche beim Chrom viel constanter sind und die grosse Schwierigkeit der Reindarstellung des metallischen Chroms bedingen.

Ich will hierbei noch bemerken, dass ich dieses Metall nicht mittelst Kohle aus dem Oxyde darstelle, weil hierbei ein Kohlenmetall, wie beim Eisen, entsteht, eben so wenig mittelst des violetten Chlorids, wobei ein Stickstoffmetall entsteht, worauf ich später zurückkommen werde. Ich zersetzte das violette Chlorid durch Kalium und erhielt so ein Metallpulver, welches mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelte und sich als Oxydulsalz löste. Ich will noch ferner erwähnen, dass die Chromoxydullösungen das Stickoxydgas absorbiren, eben so wie die Eisenoxydullösungen, welche Eigenschaft bisher nur von diesen letzteren bekannt war. Sie färben sich dabei ebenfalls braun und lösen eine beträchtliche Menge.

Somit habe ich dem Chrom einen Platz neben dem Eisen oder dem Mangan angewiesen und ein Verhältniss unter diesen aufgestellt, wie etwa das des Nickels zum Kobalt. Ich hoffe, meine Arbeit weiter vervollständigen zu können, und werde in einer künftigen Abhandlung ausführlicher über diesen Gegenstand handeln, von dem ich hier nur einige Bruchstücke mittheilen konnte.

V.

Ueber den Smelit, ein neues Mineral.

Von

E. F. Glocker.

Die thonigen Substanzen des Mineralreichs sind, in Vergleichung mit den krystallinischen, in unseren Tagen eben so vernachlässigt, wie es unter den Pflanzen zu Linné's Zeit die Pilze und Schwämme waren. Ihr Studium ist auch allerdings viel weniger anlockend als das der krystallisirten Mineralien. Aber eben darum wäre eine vergleichende Untersuchung derselben um so verdienstlicher, zumal da sie manche Eigenschaften, wie besonders in Betreff der Qualität der Cohäsion, der Betrachtung darbie-

ten, über welche die heutige Physik noch weit entfernt ist genügende Aufschlüsse zu ertheilen. Ehe indessen eine allgemeine und tiefer eindringende Revision der Eigenschaften dieser Substanzen mit Aussicht auf Erfolg vorgenommen werden kann, muss zuvor die Kenntniss dieser Substanzen selbst umfassender, d. h. auf alle, auch auf diejenigen ausgedehnt werden, welche, als durch Umwandlung oder Auflösung anderer krystallinischer oder unkrystallinischer Mineralien entstanden, man bisher nur obenhin behandelt und keiner nähern Untersuchung gewürdigt hat. Es kommen in der Natur, ausser den in unseren Mineralsystemen recipirten, noch viele andere thonartige Substanzen vor, deren in keinem Mineralsystem gedacht wird, ungeachtet sie durch bestimmt unterscheidende Eigenschaften als eigenthümliche Massen sich zu erkennen geben. Eine Substanz dieser Art bietet sich uns in derjenigen dar, die in den nachfolgenden Zeilen geschildert wird und die sich unter andern durch eine sehr hervorstechende Eigenschaft auszeichnet.

1) *Schilderung der physischen Eigenschaften.*

Eine unkrystallinische thonige Masse, zur Familie der Steatite oder Talkthone gehörig. Nur *derb* und *eingesprengt* vorkommend.

Bruch gross- und *flachmuschlig* bis in's Ebene, seltener uneben. Unabgesondert.

Zwischen Gips- und Talkhärte. Nimmt den Eindruck des Fingernagels an; ritzt den Gipsspath nicht und erhält nur einen ganz schwachen Eindruck von ihm. Mit dieser Weichheit ist aber eine beträchtliche *Compactheit* und *Zähigkeit* verbunden, so dass sich das Mineral in etwas grösseren Stücken gar nicht und in kleineren nur schwierig mit der Hand zerbrechen lässt. Auch die Zersprengbarkeit mit dem Hammer ist sehr gering. Man hat grosse Mühe, von einem grösseren derben Stücke auch nur kleine Splitter loszuschlagen, und will man sich dazu der Schärfe des Hammers bedienen, so erhält man Eindrücke in der Masse, statt losspringende Stücke.

Die grosse Zähigkeit, in welcher das Mineral unter allen thonigen Mineralien dem Meerschaum am nächsten steht, nimmt man schon sehr merklich wahr, wenn man es mit dem Fingernagel zu ritzen versucht; man empfindet in diesem Falle, ungeach-

tet der grossen Weichheit desselben, einen sehr merklichen Widerstand der unter sich zusammenhängenden Theilchen. Einen eben so grossen Widerstand leistet die Zähigkeit des Minerals bei dem Versuche, es zu zerreiben. Die Theilchen, die man beim Zerdrücken und Zerreiben mit dem Hammer erhält, sehen viel eher wie zerknetet als wie pulverisirt aus, sie backen zusammen und erhalten durch wiederholtes Zusammendrücken eine glänzende Oberfläche.

Das Mineral ist *milde im vollkommensten Grade* und nähert sich schon sehr dem Geschmeidigen. Es lässt sich mit der grössten Leichtigkeit mit dem Messer ritzen, schaben, schneiden, ohne das allergeringste Geräusch zu verursachen. Einen so hohen Grad von Mildigkeit besitzen nur sehr wenige unter den unmetallischen Mineralien.

Mit der grossen Zähigkeit und Mildigkeit hängt nun noch eine Erscheinung zusammen, welche das Mineral ganz vorzugsweise auszeichnet. Es lässt sich nämlich mit dem Messer *in sehr dünne Blättchen oder Späne schneiden*, welche sich während ihres Ablösens *cylindrisch zusammenrollen*, auf ähnliche Weise wie zarte Holzspäne oder wie die sehr dünnen, von mancher Seife beim Schneiden sich abrollenden Schichten, nur feiner als beide. Bei vorsichtigem langsamem Schneiden und wenn man die Blättchen möglichst dünn abschneidet, erhält man eine ganze Reihe sich parallel an einander legender enger hohler Cylinder, indem jedes Blättchen während des Zusammenrollens mehrmals der Länge nach zerreisst und die getrennten Stücke zu eben so vielen einzelnen cylindrischen Röhrchen sich gestalten. Schneidet man aber etwas tiefer ein, so gelingt es zuweilen, ein sich ablösendes Blättchen seiner ganzen Breite nach oder wenigstens einem Theil der Breite nach ungetrennt zu erhalten, indem es nun wegen etwas grösserer Dicke einen stärkeren Zusammenhang besitzt, sich weniger krümmt, etwa nur an seinen beiden Enden (der Breite nach) sich zusammenrollt und entweder gar nicht oder nur an wenigen Stellen reisst. Ein solches mehr oder weniger ausgedehntes *Blättchen* hat unter der Loupe ein *höchst zartfasriges Ansehen*, die Fasern der Länge nach einander parallel laufend und, je nachdem der Schnitt gelingt, entweder an beiden Längenenden noch zusammenhängend oder einzeln losgetrennt, so dass beide Enden wie ausgefasert erscheinen. Diese Länge

fasern sind an einigen Stellen von ebenfalls sehr zarten, je zu 3 bis 10 nahe hinter einander fortlaufenden, schwach gebogenen Querlinien durchschnitten, wie die Bruchfläche manches zartfaserigen Kalksinters, dessen faserige Structur von Streifen einer dünnschaligen Querabsonderung durchschnitten ist. Diese Bildung der abgeschnittenen Blättchen muss auf den ersten Blick frappiren, weil die Masse des Minerals selbst in sich ganz dicht und ohne alle Spur von einer faserigen Beschaffenheit ist. Die Erscheinung erklärt sich aber wohl, wenn auch nicht ganz befriedigend, daraus, dass die Theilchen hier einmal überhaupt einen stärkeren Zusammenhang unter sich und eine viel grössere Zähigkeit und Elasticität besitzen, als bei anderen ähnlichen weichen Substanzen, und dann ausserdem noch insbesondere eine stärkere Continuität nach einer Richtung (der Faserrichtung), als nach allen anderen; sonst könnten sich auch die losgeschnittenen dünnen Blättchen nicht so stark und gerade in der bestimmten Richtung parallel den Fasern krümmen, ohne zu zerreissen.

Diese Eigenschaft des in Rede stehenden Minerals drückt eine eigene Cohäsionsqualität desselben aus, wovon nur noch der Meerschaum etwas Aehnliches zeigt, aber viel schwächer und unvollkommener. Nach meinen Beobachtungen lassen sich nämlich beim mährischen Meerschaum durch Schneiden, jedoch nur, wenn der Schnitt mit Nachdruck geführt wird, gleichfalls sehr dünne und sich etwas zusammenrollende, aber nur wenig zusammenhängende und daher während ihrer Bildung sich schnell und vielfach trennende Blättchen erhalten, die auch kein faseriges Ansehen haben. Beim Meerschaum aus Kleinasien stellen sich die durch's Schneiden bei starkem Drucke sich ablösenden Theilchen gewöhnlich in Form sehr feiner mikroskopischer Stäbchen und nur sehr selten als schmale sich krümmende Blättchen dar. Unser Mineral lässt sich dagegen schon beim geringsten Drucke mit dem Messer in dünne Blättchen schneiden und wird dadurch niemals zu einem Pulver, während der Meerschaum bei geringem Drucke durch's Messer weder Blatt- noch Stabform annimmt, sondern nur ein Pulver bildet. Es bleibt daher ungeachtet der Aehnlichkeit immer noch ein merklicher Unterschied in der angeführten Beziehung zwischen beiden Mineralien.

Vermöge seiner Cohäsionsqualität steht unser Mineral, wie *schon oben* bemerkt wurde, sehr nahe dem Geschmeidigen, indem

es sich so ungemein leicht und ohne alles Geräusch in dünne Blättchen schneiden lässt. Aber diese Blättchen haben nicht die Continuität, Ausdehnsamkeit und Festigkeit wie bei den geschmeidigen Metallen; sie bleiben vielmehr beim Drucke mit dem Finger oder Messer nicht unversehrt, sondern trennen sich in kleine schmale platte Stückchen. Man könnte daher diesen Zustand einen Mittelzustand zwischen dem Milden und Geschmeidigen nennen. — *Biegsamkeit*, welche mit der Geschmeidigkeit verbunden ist, besitzt das Mineral zwar als ganze Masse nicht, wohl aber in sehr dünnen Partien und feinen Theilchen, wie die Krümmung und Zusammenrollung der durch Schneiden von ihm erhaltenen Blättchen beweist.

Da das Mineral in seiner ganzen Consistenz mit feiner Seife grosse Aehnlichkeit hat, sich eben so leicht wie diese schaben und schneiden lässt, dabei eben solche dünne sich krümmende Blättchen bildet und noch einige andere nachher zu erwähnende seifenähnliche Eigenschaften besitzt: so glaubte ich wegen dieser Aehnlichkeit den Namen *Smelit* (von σμήλη, Seife) für dasselbe wählen zu dürfen, welcher sich, wie mir scheint, durch Einfachheit, Kürze und Verständlichkeit empfiehlt. Das Mineral verdient diesen Namen wegen seiner Gesammtbeschaffenheit jedenfalls mit viel grösserem Rechte als irgend ein anderes, welches man mit Seife verglichen hat.

Das *specifische Gewicht* des Smelits fand ich = 2,168, nachdem er zuvor so lange im Wasser gelegen hatte, bis die sehr beträchtliche Luftentwickelung ganz aufhörte. Bei einer andern Abwägung, während deren das Mineral aber noch Luft entwickelte, ungeachtet es früher im Wasser gelegen hatte und dann ausgetrocknet worden war, ergab sich nur ein specifisches Gewicht = 2,050. Es ist bei dieser Gewichtsbestimmung ein Uebelstand, dass der Smelit, wenn er längere Zeit im Wasser liegt, anschwillt und feine Sprünge bekommt.

Die *Farbe* ist graulich-weiss, kaum merklich sich in's Blauliche ziehend.

Auf dem frischen noch unberührten Bruche ist der Smelit *matt; im Striche* aber, beim Schaben und Schneiden, so wie auch schon beim Berühren mit dem Finger wird er *wenig glänzend*, von *Wachsglanz*.

Völlig *undurchsichtig*, auch in den dünnsten Stückchen.

Er *färbt nicht ab*, schreibt auch nicht oder nur ganz schwach auf dunklem Tuch, also in viel geringerem Grade als der Speckstein.

Er *fühlt sich* im frischen Bruche *sehr fein*, aber nur *ein wenig fettig* an. Durch öfteres Berühren wird er fettiger.

Beim Anhauchen giebt er einen merklichen *Thongeruch* von sich.

An der atmosphärischen Luft bleibt er unverändert.

Er *hängt* im Ganzen *nur wenig an der feuchten Lippe*, doch nicht an allen Stellen auf gleiche Weise, sondern an einzelnen Puncten auch ziemlich stark.

Im kalten Wasser entwickelt sich aus dem Smelit nach kurzer Zeit unter einem stossweise erfolgenden schwachen Geräusche eine Menge ungemein feiner Luftbläschen, welche aber, wenn sie einmal sich zu entwickeln angefangen haben, nicht unausgesetzt, sondern mit Unterbrechungen in kleinen Zwischenräumen hervorkommen, wobei sich theils die ganze Oberfläche des Minerals mit unzähligen Bläschen wie mit winzigen Perlen bedeckt, theils die Luftbläschen auch bald an dieser, bald an einer andern Stelle des Minerals, wo gerade ein kleiner Spalt sich bildet, in einzelnen feinen linienartigen Strömen mit grosser Schnelligkeit emporsteigen. So rasch diese Luftentwickelung von Statten geht, so schnell hört sie auch wieder auf und die der Oberfläche des Minerals adhärirenden Luftbläschen verschwinden dann gänzlich; nach einer Weile fängt jedoch dieselbe Erscheinung auf's Neue an, und so dauert dieser Wechsel eine Zeitlang fort, bis alle Luft entfernt ist. Das Mineral bekommt bei diesem Processe, wenn es einige Zeit unter Wasser gehalten wird, Sprünge von aussen nach innen, ohne jedoch zu zerfallen, was dagegen schon durch einen geringen Druck mit dem Finger bewirkt wird. Durch längere Imprägnation mit Wasser geht es, indem es etwas anschwillt, in einen an's Schmierige grenzenden Zustand über, ganz ähnlich der Seife, wenn sie eine Zeitlang ruhig im Wasser gelegen hat. Es wird also im Wasser aufgeweicht, zerfällt aber erst durch einen Druck mit dem Finger; auch bleibt es im Wasser undurchsichtig. Es lässt sich in diesem Zustande, während es noch im Wasser liegt, zu einer milchigen, fettig anzufühlenden Flüssigkeit zerreiben, welche aus lauter zarten, im Wasser suspendirten Flöckchen besteht, von ähnlichem Ansehen wie der

Thonerdeniederschlag, den man aus einer Alaunauflösung durch Zusatz von Kali erhält. Die durch das Zerreiben erhaltene Auflösung erscheint dem blossen Auge gallertartig. An dem Rande des Glasschälchens, worin eine solche Flüssigkeit eine Zeitlang stand, bildete sich da, wo derselbe schwach davon benetzt worden war, nach der Vertrocknung ein feintraubiger, milchweisser Ueberzug, welcher, was mir besonders bemerkenswerth zu sein scheint, demjenigen Ueberzuge und Anfluge vollkommen glich, der sich so häufig auf Serpentin- und Quarzmassen, zuweilen auch auf andern Felsarten zeigt und eine anfangende Opalbildung ist.

Die in der voranstehenden Schilderung erwähnten physischen Eigenschaften, wie sie beim Smelit im Verein mit einander erscheinen, unterscheiden ihn — auch ganz abgesehen von dem chemischen Charakter — schon hinlänglich von allen anderen thonigen Substanzen, und besonders geben die Erscheinungen, die er beim Schneiden zeigt, und sein Verhalten im Wasser so sichere Kennzeichen für ihn, dass er daran sogleich erkannt werden kann. Am nächsten steht ihm im äussern Habitus der *Meerschaum*. Aber auch von diesem unterscheidet er sich, ausser den schon oben erwähnten beim Schneiden resultirenden Formen, noch durch seine geringere Härte und durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher er sich, eben so wie Seife, schaben und schneiden lässt, wobei er zugleich glänzend wird, während der Meerschaum eine höhere Härte als Gipshärte besitzt, beim Schaben und Schneiden einen weit grösseren Widerstand leistet, auf den geschabten und geschnittenen Stellen matt bleibt und höchstens nur durch wiederholte Berührung mit dem Finger einen schwachen Glanz erhält; ferner durch seine grössere Zähigkeit, ohne dass er jedoch, wegen seiner geringeren Härte, solche Festigkeit besitzt, wie der Meerschaum; durch den höchsten Grad von Mildigkeit, da hingegen der Meerschaum nur ein wenig milde ist, ja beim Schaben und Ritzen sogar noch ein schwaches Geräusch erregt; desgleichen durch seine vollkommen glatte Bruchfläche, während diese hingegen beim Meerschaum etwas rauh ist; durch sein höheres specifisches Gewicht, welches beim Meerschaum nur = 1,6 ist, und endlich auch dadurch, dass er nicht so stark an der feuchten Lippe hängt wie der Meerschaum. Von allen übrigen, dem Smelit näher verwandten Mineralien, wie dem Halloyit, Kollyrit, Steinmark und Alumocalcit, welche sämmtlich an der feuch-

ten Lippe hängen und ein ziemlich übereinstimmendes specifisches Gewicht = 2,0 — 2,1 besitzen, unterscheidet er sich durch seinen viel höhern Grad von Mildigkeit, durch seine Zähigkeit, durch die Blättchenformen, die er beim Schneiden bildet, und durch sein eigenthümliches Verhalten im Wasser. Cerolith und Speckstein, welche ein höheres specifisches Gewicht besitzen (2,3 und 2,6) und gar nicht an der Zunge hängen, können, als dem Smelit schon entfernter stehend, nicht in Vergleichung kommen.

2) *Chemische Untersuchung.*

In *Salzsäure*, auch unter Wärmeanwendung, ist der Smelit im pulverisirten Zustande nur einem sehr kleinen Theile nach auflöslich und gelatinirt damit nicht.

Vor dem Löthrohre in der Platinzange behandelt, ist er für sich unschmelzbar, wird aber hart und im Bruche wie Steingut.

Herr Apotheker Oswald in Oels hat auf mein Ersuchen sowohl eine nähere qualitative als auch eine quantitative Untersuchung mit dem Mineral vorgenommen und darüber Folgendes mitgetheilt:

„Vor dem Löthrohre giebt der Smelit für sich allein auf der Kohle keine Perle, sondern sintert nur schwach zusammen. Im Kölbchen entwickelt er Wasserdampf, welcher aber keine Reaction zeigt. Mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre behandelt, wird er schmuzig blau und porös, schmilzt aber zu keiner Kugel. Mit Natron auf Platindraht löst er sich zu einer klaren Perle auf, welche nach dem Erkalten milchweiss wird. Mit mehr Natron auf Kohle behandelt, verbreitet sich das Natron anfangs auf der Kohle, tritt aber nach längerem Blasen mit der Masse zu einer Kugel zusammen, welche klar bleibt, aber von etwas Eisenoxyd gelblich gefärbt ist. Borax giebt eine klare weisse Perle, Phosphorsalz eine klare langsame Auflösung mit Zurücklassung eines Kieselskeletts."

„Mit Natron geglüht und darauf mit Wasser und Salzsäure behandelt, gelatinirte die Masse beim Abrauchen stark. Nach weiterer Behandlung und Abscheidung der Kieselerde zeigten die Reagentien noch Thonerde, eine Spur von Eisenoxyd und sehr geringe Spuren von Kalk- und Talkerde."

Der Gang der von Hrn. Oswald ausgeführten *quantitativen Untersuchung* war nach seinen eigenen Worten folgender:

„Ein Gramm des feingeriebenen Minerals verlor nach wiederholtem Glühen 130 Milligramme an Wasser. Die vom Glühen übrig gebliebene Masse wandte ich, da mir nur wenig von dem Mineral zu Gebote stand, zur weiteren Behandlung an und brachte sie, mit 3 Grm. kohlensauren Natrons im Tiegel gemischt, in's Glühfeuer. Die Masse löste sich gut aus dem Platintiegel und wurde, mit Wasser und Salzsäure wie gewöhnlich behandelt, behutsam abgeraucht, wobei sie zu klarer Gallerte gestand. Darauf zur Trockne abgedampft, wurde sie gleichförmig mit Salzsäure benetzt und nach längerem Stehen mit Wasser aufgeweicht. Die vollkommen gut ausgeschiedene Kieselerde, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und warm gewogen, gab mit einem noch später bei Auflösung der Thonerde hinzugetretenen kleinen Quantum 0,500 Grm."

„Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf mit Aetzammoniak behandelt, der Niederschlag, da er nicht vollkommen weiss erschien, nach vorhergegangenem vollständigem Auswaschen feucht in Aetzkalilauge aufgelöst, dann mit Chlorammonium aus derselben gefällt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Durch gelindes Pressen zwischen Löschpapier wurde die Thonerde von dem meisten Wassergehalte befreit, vom Filter abgelöst und dann scharf geglüht; sie wog 0,320 Grm."

„Der bei der Auflösung in Aetzlauge zurückgebliebene Niederschlag liess bei Digestion mit Salzsäure noch etwas Kieselerde zurück, welche, wie oben schon bemerkt, der Hauptmasse hinzugefügt wurde. Die salzsaure Auflösung enthielt Eisenoxyd in sehr geringer Menge, 0,020 Grm. Die von der durch Aetzammoniak gefällten Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nur noch eine Spur von Kalkerde und Magnesia. Die Untersuchung hatte demnach folgendes Resultat geliefert:

Kieselerde	0,500
Thonerde	0,320
Wasser	0,130
Eisenoxyd	0,020
Spuren von schwefelsaurem Kalk u. Magnesia	
	0,970."

„Eine zweite Analyse, wobei indess das Mineral nicht so rein war, gab ein etwas geringeres Quantum von Wasser und Thonerde, aber mehr Kieselerde, dagegen ebenfalls wieder einen Verlust von ungefähr 0,030.“

„Da weiter keine festen Theile, die dem Mineral angehören konnten, in den abfiltrirten Flüssigkeiten zu finden waren, so musste dasselbe wahrscheinlich noch einen alkalinischen Bestandtheil enthalten, welchen zu vermuthen dessen Unauflöslichkeit in Säuren und dessen schwerere Aufschliessbarkeit mit Natron mich berechtigte. Ich behandelte daher 1 Grm. des gepulverten reinen Smelits mit einer hinreichenden Menge von reinem weissem Flussspath und Schwefelsäure in einer sehr geräumigen Platinschale und unter fleissigem Umrühren mit einem Platinspatel, wobei die Operation durch gelinde Wärme unterstützt wurde. Nach hinlänglicher Einwirkung des Flussspaths und der Schwefelsäure wurde die Masse stärker erhitzt und zuletzt schwach geglüht. Nach dem Erkalten wurde sie stark mit Salzsäure benetzt und damit 12 Stunden lang in Berührung gelassen, hierauf mit Wasser angerührt und abfiltrirt. Da indess kaltes Wasser die Operation des Aussüssens sehr aufhielt, so kochte ich die Masse mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, wodurch zwar mehr Gips sich auflöste, aber auch die Thonerde besser aufgeschlossen wurde. Nachdem diese Operation beendigt war, schlug ich die Thonerde mit Aetzammoniak aus der Auflösung und aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk, worauf dann die Lauge, nach längerem Stehen in der Wärme und Abfiltriren von kohlensaurem Kalk, behutsam abgeraucht wurde. Eine Probe auf Platinblech überzeugte mich schon von dem Vorhandensein fester Stoffe. Die concentrirte Lauge wurde nun in der Platinschale behutsam abgeraucht und durch vorsichtiges Erhitzen und späteres Glühen bei Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak das schwefelsaure Salz als Rückstand erhalten.“

„Die aufgelöste und filtrirte Masse, in einem Uhrglase abgeraucht und krystallisirt, zeigte sich mit schwefelsaurem Natron übereinstimmend; auch gab die Löthrohrflamme damit einen gelben Schein. Ich verwandelte dieses schwefelsaure Salz darauf in essigsaures mittelst essigsauren Baryts (wobei der schwefelsaure Baryt sorgfältig gesammelt, ausgewaschen und dann mit *dem Filter* stark geglüht und durch's Gewicht auf 0,081 bestimmt

urde) und aus diesem in kohlensaures durch Glühen. Um den
twa noch darin befindlichen kleinen Antheil von Talkerde zu
ennen, löste ich die Masse mit heissem Wasser aus und rauchte
ie alkalische Masse behutsam im Uhrglase ab; sie war weiss und
rystallinisch und zog selbst bei längerem Stehen die Feuchtig-
eit nicht so wie Kali an; sondern als bei regnigem Wetter das
hrglas mit der Masse beschlagen schien, wurde diese in der
tubenluft doch gleich wieder trocken und krystallinisch. Um
ich indessen zu überzeugen, ob nicht ausser Natron auch noch
ali vorhanden sei, spülte ich mit wenig Wasser das Salz vom
hrglase in einen Platintiegel, rauchte es ab, glühte und wog es,
obei 0,034 an kohlensaurem Salze gefunden wurden. Darauf
erwandelte ich das kohlensaure Salz in ein salzsaures, rauchte
s ebenfalls im Platintiegel ab und glühte es gut bedeckt, wobei
ch vor dem Glühen das Knistern des Kochsalzes sehr deutlich
ören liess. Dann wog ich es wieder, wobei sich das Gewicht
,036 ergab, spülte die Masse in's Uhrglas, rauchte sie ab, setzte
atrium-Platinchlorid hinzu und behandelte die trockene Masse
it Weingeist, der sie bis auf einen höchst unbedeutenden Rück-
and auflöste, welcher nicht aus Kalium-Platinchlorid bestand."

„Das Resultat der Analyse war demnach 0,034 Grm. kohlen-
ures Natron, welches 0,0198 Natron entspricht. Mit diesem
immt auch ziemlich genau 0,036 Chlornatrium, nämlich 0,0190."

„Da bei den verschiedenen Proceduren mit der geringen
asse ein kleiner Verlust unvermeidlich war, so gewährte die
cherste Berechnung der bei der Verwandlung des schwefelsau-
en Salzes in essigsaures erhaltene schwefelsaure Baryt, welcher
,21 Natron entsprach."

„Es besteht demnach der Smelit aus:

Kieselerde	0,500
Thonerde	0,320
Wasser	0,130
Natron	0,021
Eisenoxyd	0,020
Spuren von Kalk, Schwefelsäure und Magnesia	
Verlust	0,009
	1,000."

Eine Vergleichung des Smelits hinsichtlich seiner chemisch Zusammensetzung mit den im Habitus ihm am meisten verwand Mineralien, deren oben gedacht worden ist, lehrt, dass er in se nem chemischen Charakter von ihnen allen wesentlich verschi den ist. Auch der Meerschaum, welchem er physisch noch nächsten steht, ist chemisch eine ganz andere Substanz, näml ein Talksilicat mit 25 Proc. Wasser, während der Smelit ein Th silicat ist und nur halb so viel Wasser enthält. Dagegen hat letztere seinen chemischen Bestandtheilen nach mehr Aehnlich mit der Porcellanerde, indem er, wie diese, ein Thonsilicat ungefähr eben so viel Wassergehalt ist, aber doch weniger Th erde und statt Kali 2,1 Proc. Natron enthält. Indessen sei äusseren Charakter nach kommt er in gar keine Vergleichung der Porcellanerde.

3) *Vorkommen.*

Ueber das Vorkommen dieses merkwürdigen Minerals ist nichts weiter bekannt, als was Hr. Prof. Zeuschner in Kr welchem ich einige Exemplare desselben verdanke, mir dar gemeldet hat, dass es nämlich ein Lager bildet über Trachy phyr in der Gegend von Telkibanya in Ungarn. An einem Exemplare erscheint das Mineral verwachsen mit einer bl gelblich-grauen undurchsichtigen Masse, welche Feldspathh besitzt, einen unebenen Bruch von feinem Korn und an ei Stelle eine zarte, wellenförmige Streifung zeigt, aber im Ans von dem gewöhnlichen Trachyt etwas abweicht. An eini Stellen ist es auch eingesprengt in diese Masse.

Wegen seiner Zähigkeit und Compactheit würde dieses Mi ral mit gutem Erfolge gedrechselt und zu verschiedenen Din verarbeitet werden können.

VI.

Ueber die Verbindung des Harnstoffes mit Salzen.

Von

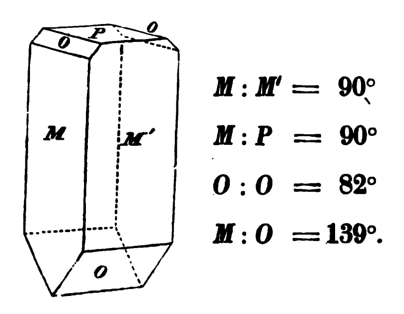
Dr. **Werther** in Berlin.

Als Beitrag zur Kenntniss der chemischen Eigenschaften des Harnstoffes erlaube ich mir im Folgenden eine Reihe von krystallisirten Verbindungen mitzutheilen, welche dieser Körper mit Salzen eingeht. In seiner Eigenschaft, sich mit Salzen zu verbinden, steht der Harnstoff jenen chemischen Verbindungen zur Seite, welche, im Allgemeinen mehr basischer Natur, doch in einigen Fällen als indifferente Körper sich mit Salzen vereinigen und gewissermaassen die Stelle des Krystallisationswassers in ihnen vertreten, wie ich es vom Kupferoxyd wahrscheinlich zu machen versucht habe (s. dies. Journal, Bd. XXXII. S. 385) und vom Ammoniak es schon lange bekannt ist.

Die Verbindungen des Harnstoffes mit den Salzen sind nur durch schwache Verwandtschaftskraft zusammengehalten und scheinen nur stattfinden zu können mit Salzen, deren Lösungsvermögen in Wasser oder Alkohol nicht zu verschieden ist von dem des Harnstoffes. Doch ist die Verwandtschaft noch stärker als die des Wassers zu den betreffenden Salzen und widersteht der Zersetzung bei den meisten, selbst wenn die Auflösung gekocht wird, und bei einigen vermag selbst die Salpetersäure und Oxalsäure des Harnstoffes sich nicht zu bemächtigen.

Bevor ich zur genaueren Aufzählung dieser Verbindungen schreite, scheint es mir nicht unzweckmässig, die Beschreibung der Krystallform des Harnstoffes voranzuschicken, da dieselbe, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht bekannt ist. In der Regel krystallisirt der Harnstoff aus reinen alkoholischen Lösungen in sehr langen Prismen, die von einer Wand des Gefässes bis zur andern reichen und stets der Endflächen entbehren. Wenn man aber die letzten Mutterlaugen aus der alkoholischen Lösung des aus Blutlaugensalz und kohlensaurem Kali nach der bekannten Methode dargestellten Harnstoffes, welche stets durch geringe Mengen einer gelblichen Substanz verunreinigt waren, freiwillig verdunsten lässt, so erhält man den Harnstoff zwar ein wenig gelblich gefärbt, aber sehr gut ausgebildet in quadratischen P[illegible]men mit Octaëdern, bei denen an der einen Seite die Octa[illegible]

flächen das Prisma begrenzen, während an der andern Seite ausser der Octaëderfläche noch die gerade Endfläche auftritt.



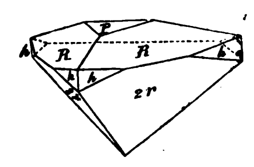
$M : M' = 90°$

$M : P = 90°$

$O : O = 82°$

$M : O = 139°$.

Da es für diese interessante Krystallisationsweise bis jetzt noch wenig Beispiele giebt, so füge ich eine Form mit analogen Abänderungen hinzu, welche ich der Güte des Herrn Geheime-Raths Mitscherlich verdanke. Es ist die Krystallform der schwefligsauren Talkerde, $\dot{M}g\,\ddot{S} + 6\,\dot{\bar{H}}$, welche aus zwei Rhomboëdern besteht, von denen das stumpfere durch die gerade Endfläche begrenzt wird, während dem spitzigern dieselbe fehlt.



Gemessen:

$2r : 2r = 96°, 58\frac{5}{7}'$

$h : h = 120°$

$P : R = 148°, 43'$.

Berechnet:

$\text{Kante } \frac{2r}{2r} : \text{Axe} = 59°, 16\frac{1}{4}'$

$2r : P = 49°, 56'$

$\text{Kante } \frac{2r}{2r} : P = 30°, 43$[illegible]$'$

$2r : \text{Axe} = 40°, 4'$

$\text{Kante } \frac{2r}{R} : \text{Kante } \frac{2r}{R} = 60°$

$2r : R = 81°, 13'$

$R : \text{Axe} = 58°, 43'$

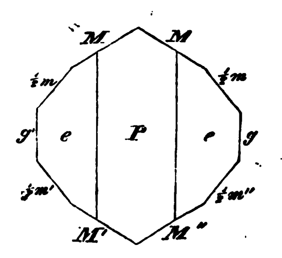
$$R : R = 126^\circ, 33\tfrac{1}{8}'$$

$$\text{Kante } \frac{R}{R} : P = 163^\circ, 6'$$

$$\text{Kante } \frac{R}{R} : \text{Axe} = 73^\circ, 6'.$$

A. *Salpetersaure Salze und Harnstoff.*

I. $\dot{A}g\,\dddot{\overline{N}} + C_2 N_4 H_8 O_2$.



Gemessen:	Berechnet:
$P : M'' = 110^\circ$	$M : \frac{1}{2}m = 121^\circ$
$P : g = 90^\circ$	$P : \frac{M'}{M''} = 113^\circ, 31'.$
$P : e = 160^\circ$	
$e : e = 140^\circ$	
$g : e = 110^\circ$	
$g' : M' = 59^\circ$	
$g' : \frac{1}{2}m' = 140^\circ$	
$M : M = 118^\circ.$	

Vermischt man concentrirte wässerige Lösungen von gleichen nen Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd, kalt oder bis 0° erwärmt, mit einander, so krystallisirt augenblicklich eine)indung derselben in grossen glänzenden rhombischen Pris- mit schiefer Endfläche von vorstehender Form. Die Lösung bis zum letzten Tropfen in diese Krystalle über, sobald man nicht über 50° erwärmt, sondern über Schwefelsäure oder r der Luftpumpe verdampft.

Die Krystalle sind in kaltem und heissem Wasser unzersetzt ch, wenn die Lösung nur verdünnt genug ist, und eben so in)m und heissem Alkohol. Kocht man aber eine wässerige

verdünnte Lösung anhaltend, so trübt sie sich nach einiger Zeit und setzt während des Erkaltens lange prismatische Krystalle ab, die, mit Salmiaklösung gekocht, Chlorsilber geben, und aus der davon getrennten Flüssigkeit, wenn sie zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird, erhält man alsdann grosse Krystalle von Harnstoff; jene langen Prismen sind also cyansaures Silberoxyd. Aus der von diesem Salze abfiltrirten Flüssigkeit erhält man, wenn sie concentrirt genug war, beim Erkalten wieder unveränderte Krystalle der angewandten Verbindung, und es ist selbst durch sehr häufig wiederholtes Kochen der Lösung mir nicht gelungen, alles Silberoxyd in cyansaures Silberoxyd umzuändern, wie Liebig schon vom blossen Abdampfen angiebt (vgl. Geiger, Handb. d. Pharm. 5. Aufl. S. 620). Aus diesem Grunde war ich nicht im Stande, genau zu ermitteln, ob das andere Zersetzungsproduct salpetersaures Ammoniak sei, wie Liebig (a. a. O.) angiebt; es ist aber zufolge der Zusammensetzung dieser Verbindung nicht anders zu erwarten. Erhitzt man die trocknen Krystalle in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre sehr gelinde und langsam, so entweicht kein Wasser, sie schmelzen bei etwas höherer Temperatur, geben erst ammoniakalische, dann saure rothe Dämpfe, und bei schnellem Erhitzen zerlegen sie sich unter Feuererscheinung, Detonation und Bildung von rothen Dämpfen, indem Silber zurückbleibt. Lässt man in einem kochenden Wasserbade fein pulverisirte Krystalle in einem Platintiegel 12 Stunden stehen, so verändern sie sich nicht, nach 18 Stunden ist das feine Pulver beim Erkalten zu einer feuchten Masse zusammengebacken, die bei längerer Hitze wieder trocken, erkaltet aber sogleich wieder feucht wird. Dieses scheint auf die Bildung von salpetersaurem Ammoniak hinzudeuten; aber die Zerlegung ist nur sehr unvollkommen; denn zieht man die Masse mit Wasser aus, so behält man nur wenig cyansaures Silberoxyd auf dem Filter zurück und die abgelaufene Flüssigkeit liefert wieder Krystalle des unzersetzten Salzes.

Durch Ueberschuss von Salpetersäure entsteht in der concentrirten Lösung der Verbindung sogleich, in der verdünnten nach einiger Zeit ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff; vollständig aber wird der Harnstoff nicht ausgeschieden. Oxalsäure bringt selbst in der verdünntesten Lösung des Salzes sofort einen

ılverförmigen Niederschlag hervor, der nur aus oxalsaurem Sil- ːroxyd besteht.

Durch Natronlösung, frei von Chlorverbindungen, in Alkohol ɔlöst, fällt aus der Lösung des Salzes ein gelblicher Nieder- ·hlag, der beim trocknen Erhitzen ammoniakalische Dämpfe .ebt, mit Wasser gekocht, schwarz wird. Es scheint in die- ːm Körper eine Verbindung von Harnstoff mit Silberoxyd enthal- ːn zu sein, denn oft mit Wasser ausgekocht, giebt der Rückstand ɟf dem Filter beim trocknen Erhitzen immer wieder ammoniaka- sche Dämpfe. Aber jedenfalls ist der Niederschlag ein Gemenge on etwas hartnäckig anhängendem kohlensaurem Alkali mit der rwähnten Silberoxyd-Verbindung; unzersetztes $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + C_2N_4H_8O_2$ cheint nicht dabei zu sein; denn zerlegt man den fraglichen Kör- er durch Salzsäure, so reagirt das Filtrat nicht auf Salpetersäure. ine Analyse gab sehr complicirte Verhältnisse; nämlich 0,563 rm., bei 120° ohne Verlust getrocknet, hinterliessen 0,44 Silber = 83,94 Silberoxyd, entsprechend $5\,\dot{A}g + 2\,(C_2N_4H_8O_2)$, eine ehr unwahrscheinliche Zusammensetzung, welche ein Gemenge ermuthen lässt.

Der aus dem gelben durch Kochen mit Wasser entstehende chwarze Körper scheint ein Zersetzungsproduct, dem metalli- ches Silber beigemengt ist, denn er löst sich nicht mehr in kalter erdünnter Salpetersäure.

Ob demnach eine bestimmte Verbindung des Harnstoffes mit ilberoxyd existirt, ist zweifelhaft.

Die Analyse der Verbindung $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + C_2N_4H_8O_2$ wurde auf ɔlgende Art angestellt:

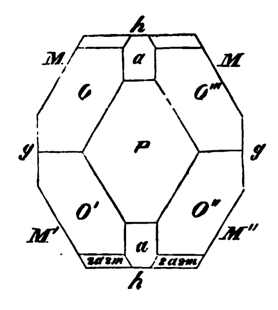
1) 1,685 Grm., in heissem Wasser gelöst und mit heisser Koch- salzlösung gefällt, gaben 1,029 Grm. Chlorsilber.
2) 1,005 Grm., mit Salzsäure heiss gefällt, gaben 0,604 Chlor- silber.
3) 4,41 Grm., in vielem Wasser gelöst, durch Schwefelwasser- stoffgas zersetzt, lieferten eine neutral reagirende Flüssig- keit, die beim Verdampfen 2,401 Grm. gut krystallisirten salpetersauren Harnstoff gab; aus dem mit Salpetersäure oxydirten Schwefelsilber erhielt ich durch Salzsäure 2,697 Chlorsilber.
4) 2,3495 Grm., fein pulverisirt, verloren, im kochenden Wasserbade in einer Trockenröhre erhitzt, nach 12 Stunden

0,276, nach 18 Stunden 0,936, nach 30 Stunden nicht mehr. Es war also hygroskopisches Wasser; denn di ganze Quantität beträgt nur 0,936 Proc., und 1 Atom I würde 3,7 Proc. erfordern.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist demnach in 100 Th.

	Gefunden.			Berechnet nach der Forme
	1.	2.	3.	$\dot{A}g\,\ddot{\bar{N}} + C_2N_4H_8O_2$ *).
Silberoxyd	49,4	50,019	49,46	50,42
Salpetersäure	—	—	50,45	23,48
Harnstoff	—	—		26,10
			99,91	100,00.

II. $2(\dot{A}g\,\ddot{\bar{N}}) + C_2N_4H_8O_2$.



Gemessen:		Berechnet:	
$O : P$	$= 127°$	Kante $\frac{O}{O'} : P$	$= 132°, 7\frac{1}{2}'$
$a : P$	$= 143°, 36'$	$O : g$	$= 131°, 43'$
$M : M'$	$= 112°, 30'$	$M' : M''$	$= 67\frac{1}{2}°$
$O : O''$	$= 74°$	$M : g$	$= 146\frac{1}{4}°$
$O : O'$	$= 127°, 19'$	$M : h$	$= 123\frac{3}{4}°$.
$h : 2a\,2m$	$= 134°, 43'$.		

Diese Verbindung des salpetersauren Silberoxyds mit Harnstoff bildet sich durch Vermischen einer wässerigen Lösung vo 3 oder 4 Atomen des erstern mit 1 Atom des letztern. Beii Verdampfen unter der Luftpumpe scheidet sich in den ersten be den Krystallisationen die Verbindung $\dot{A}g\,\ddot{\bar{N}}$ + Ur. aus, dann h

*) C = 75; N = 87,9; H = 6,25; Ag = 1350.

der 2., 3. und 4. Krystallisation die Verbindung $2\,\dot{A}g\,\ddot{\ddot{N}} + Ur.$, zuletzt reines salpetersaures Silberoxyd. Die Verbindung mit 2 Atomen bildet grosse glänzende rhombische Prismen mit gerader Endfläche von vorstehender Form.

Das chemische Verhalten dieser Verbindung ist fast ganz so wie das der vorher angeführten.

Die Analyse wurde so angestellt:

1) 1,117 Grm., im Wasserbade bei 100° erhitzt, wurden zerfliesslich, verloren 0,01 = 0,98 Proc. und gaben, mit Salzsäure gefällt, 0,782 Chlorsilber.

2) 0,831 Grm. lieferten, mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach dem Filtriren und Verdunsten des Schwefelwasserstoffes eine saure Flüssigkeit. Das Schwefelsilber gab 0,586 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$2\,\dot{A}g\,\ddot{\ddot{N}} + C_2\,N_4\,H_8\,O_2$.
Salpetersaures Silberoxyd	83,00	83,67	84,9.

III. $\dot{C}a\,\ddot{\ddot{N}} + 3\,(C_2\,N_4\,H_8\,O_2)$ *).

Diese Verbindung scheidet sich aus einer wässerigen oder besser alkoholischen Lösung bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in wohl ausgebildeten glasglänzenden diliquescirenden Krystallen aus, deren Form aber nicht bestimmt werden kann. Beim trocknen Erhitzen schmelzen die Krystalle, geben erst ammoniakalische, dann saure Dämpfe; beim raschen Erhitzen explodiren sie heftig, im Rückstande bleibt kohlensaure Kalkerde. In Wasser gelöst und mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, scheidet sich oxalsaure Kalkerde und oxalsaurer Harnstoff aus, von letzterem bleibt aber viel in der Flüssigkeit gelöst. Durch überschüssige Salpetersäure fällt aus der wässerigen Lösung nichts, eben so wenig durch kohlensäurefreie Kalilösung.

Analyse.

1,37 Grm., in siedendem Wasser in einer Trockenröhre so lange erhitzt, als sie noch Wasser abgaben, während ein Strom trockene Luft darüber gezogen wurde, verloren 0,013 = 0,94 Proc.; darauf im Chlorzinkbade weiter erhitzt, zeigte sich bis

---

*) Ca = 250.

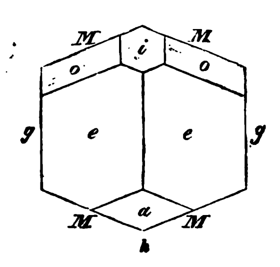
140° kein Wasser, bei 145° fing die Verbindung an sich zu zersetzen, bei 150° schmolz die Masse, bei 180° war sie noch nicht vollkommen zersetzt. Der Verlust war also hygroskopisches Wasser.

1) 0,854 Grm. wurden in einem Platintiegel, dessen Deckel mit Platindraht festgebunden war und welcher in einer grössern Platinschale stand, bis zur eingetretenen Detonation erhitzt, alsdann der Tiegel stark über freiem Feuer zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks; der Rückstand, mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und schwach geglüht, bestand aus 0,162 kohlensaurer Kalkerde; diese in schwefelsaure umgeändert gab 0,275 Grm.

2) 0,738 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,137 kohlensaure Kalkerde.

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\dot{C}a\ddot{\ddot{N}} + 3(C_2N_4H_8O_2)$.
Kalkerde	10,65	10,4	10,9.

IV. $\dot{M}g\ddot{\ddot{N}} + 2(C_2N_4H_8O_2)$.



Gemessen:		Berechnet:	
M	: *M* = 135°	*M* : *g* = 112½°	
M	: *a* = 126½°	*a* : *h* = 130°, 5′	
e	: *e* = 140°	Kante $\frac{e}{e}$: *h* =	87°, 50′
M′	: *i* = 128°, 42′		
i über $\frac{e}{e}$	: *a* = 97°, 20′	*i* : *h* =	47°, 25′
		e : *g* = 110°	
o	: *o* = 123°, 31′.	*o* : *h* =	40°, 19′.

Lässt man eine Lösung von salpetersaurer Magnesia und Harnstoff in absolutem Alkohol langsam unter der Luftpumpe verdampfen, so scheiden sich nach kurzer Zeit grosse und glänzende

mbische Prismen mit schiefer Endfläche von vorstehender
m aus, die zerfliesslich sind, im Wasserbade bei 85° zu einem
chsichtigen Liquidum schmelzen, welches erst nach längerer
t des Erkaltens von einigen Puncten aus wieder eine anfan-
ıde Krystallisation zeigt. Die geschmolzene Masse, in abso-
m Alkohol gelöst, giebt die ursprünglichen Krystalle wieder.
höherer Temperatur zersetzen sie sich unter derselben Er-
einung wie die Kalkerdeverbindung; der Rückstand ist Mag-
ia. Sie sind auch in Wasser leicht löslich.

Beim Kochen zerlegt sich weder in wässeriger noch alkoholi-
er Lösung die Verbindung; lange mit Wasser gekocht und
salpetersaurem Silber versetzt, bildet sich kein Nieder-
lag.

Salpetersäure scheidet selbst aus einer concentrirten Lösung
Salzes nicht allen Harnstoff aus. Durch Oxalsäure entsteht,
bst wenn sie in grossem Ueberschuss angewandt wird, keine
lung, auch nicht durch Kalilösung, wenn sie kohlensäure-
i ist.

Analyse.

1) 1,8455 Grm., im Wasserbade bei 100° getrocknet, verloren 0,36 = 1,9 Proc. augenscheinlich kygroskopisches Wasser, denn enthielte das Salz 1 Atom Wasser, so müsste es wenigstens 4 Proc. verloren haben. Die angeführte Gewichtsmenge wurde alsdann unter den bei der Kalkerdeverbindung beschriebenen Vorsichtsmaassregeln geglüht und der Rückstand in schwefelsaure Magnesia verwandelt, welche 0,575 Grm. wog.

2) 0,955 Grm. wurden mit concentrirter englischer Schwefelsäure gekocht und die Lösung mit Alkohol versetzt; es krystallisirte das Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammoniak, welches in mit etwas Alkohol versetztem Wasser gelöst, mit Platinchlorid gefällt wurde, eben so die saure von dem Doppelsalze abgegossene Flüssigkeit. Diese wurde, nachdem das Platinsalmiak durch Filtration geschieden war, zur Trockne gedampft und zum Abscheiden des Platinchlorids wiederholt geglüht; der Rückstand an schwefelsaurer Magnesia betrug 0,301 Grm. Der Platinsalmiak wurde geglüht und hinterliess 0,696 Platin, welches

keine Magnesia enthielt. Da ein Ueberschuss von Schwefelsäure durch das Abdunsten nicht zu entfernen war, so hat das Platinchlorid nicht alles Ammoniak ausgefällt. Jene 0,696 Platin entsprechen nämlich 10,47 Proc. Stickstoff, während der Rechnung nach zufolge der aufgestellten Formel 28 Proc. verlangt werden.

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$\dot{\mathrm{Mg}}\,\ddot{\mathrm{N}} + 2\,(C_2\,N_4\,H_8\,O_2)$.
Magnesia	10,594	10,24	10,6.

V. $\dot{\mathrm{Na}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + C_2\,N_4\,H_8\,O_2 + 2\,\dot{\mathrm{H}}$.

Beim Vermischen sehr concentrirter heisser wässeriger Lösungen von salpetersaurem Natron und Harnstoff zu gleichen Atomen, scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung jener beiden Körper in langen prismatischen Krystallen aus. Diese sind luftbeständig, fangen bei 35° an zu schmelzen, sind aber bei 100° noch nicht ganz flüssig. Bei 140° fangen sie an sich zu zerlegen, bei stärkerem Erhitzen verhalten sie sich wie die bisher beschriebenen Verbindungen. In Wasser lässt sich das Salz kochen, ohne dass es nachher durch salpetersaures Silberoxyd gefällt würde. Bis zum Schmelzen erhitzt und dann in Wasser gelöst, zerlegt es sich ebenfalls nicht, es krystallisirt unverändert wieder; wird es aber seines Krystallwassers beraubt und dann wieder in Wasser gelöst, so krystallisirt bei ganz langsamem Verdunsten zuerst salpetersaures Natron, dann Harnstoff. Löst man dieses Gemenge in wenig heissem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung beider Körper aus. Es scheint demnach die ungleiche Löslichkeit der beiden Bestandtheile schon eine Zerlegung bei langsamer Verdunstung zu bewirken. Derselbe Fall findet auch bei der Verbindung mit Quecksilberchlorid statt, von der ich nachher sprechen will. Eine wässerige Lösung, mit grossem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, giebt keinen Niederschlag, eben so wenig mit Oxalsäure versetzt.

Die Untersuchung dieser Verbindung ist schwierig zu bewerkstelligen, weil dieselbe bei erhöhter Temperatur eben so heftig explodirt als das Kalkerdesalz. Es wurde daher, wie bei diesem oben angeführt ist, verfahren, und die Analyse gab folgendes Resultat:

1) 1,6495 Grm. des frisch dargestellten und zwischen Fliesspapier sorgfältig getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,182 Grm. und gaben 0,547 Grm. $Na\,Cl$.

2) 1,6815 Grm. kurze Zeit an der Luft getrocknetes Salz verloren bei 120° 0,1695 Grm. und lieferten 0,7275 $\dot{Na}\,\dddot{S}$.

3) 1,771 Grm., durch Glühen zersetzt, lieferten 0,6135 $Na\,Cl$.

4) 1,831 Grm. verloren bei 120° 0,1935 und gaben 0,797 $\dot{Na}\,\dddot{S}$.

5) 0,763 Grm., längere Zeit an der Luft getrocknet, verloren 0,074 Grm.

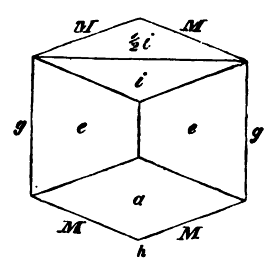
	Gefunden.					Berechnet nach der Formel $\dot{Na}\,\ddot{\bar{N}} + C_2N_4H_8O_2 + 2\dot{H}$.
	1.	2.	3.	4.	5.	
Natron	17,67	18,90	18,00	19,06	—	19,13
Wasser	11,0	10,08	—	10,9	9,7	11,01.

Die Krystalle scheinen an trockener Luft nach und nach, aber sehr langsam, Wasser zu verlieren, wie Analyse 5 ausweist und worauf das Mattwerden der Krystallflächen hindeutet.

Von andern salpetersauren Salzen habe ich noch das salpetersaure Kali, die salpetersaure Baryterde, Strontianerde, das salpetersaure Quecksilberoxydul und das salpetersaure Ammoniak mit dem Harnstoffe zu verbinden gesucht. Die drei erstern Salze krystallisiren nach und nach für sich aus der Lösung, das Quecksilberoxydulsalz, in heissen Lösungen mit dem Harnstoff zusammengegossen, reducirt sich theilweise zu Quecksilber und aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Verdampfen über Schwefelsäure ein basisches Quecksilbersalz ohne Harnstoff aus. Aus der Lösung, worin sich das Ammoniaksalz mit dem Harnstoff befand, erhielt ich prismatische, diliquescirbare Krystalle, von denen ich aber nicht entscheiden konnte, ob sie Harnstoff enthielten.

B. *Chlorverbindungen und Harnstoff.*

I. $NaCl + N_2C_4H_8O_2 + 2\dot{H}$ *).



Gemessen:	Berechnet:
$M : a = 126°$	$a : h = 128°, 52'$
$e : e = 146°$	Kante $\frac{e}{e} : h = 89°, 19\frac{1}{3}'$
$e : g = 107°$	$i : h = 51°, 52'$
$M : M = 139°$	$\frac{1}{2}i : h = 27°, 52'$
$M : g = 110\frac{1}{2}°$	$e : a = 137°, 31'$
$a : i = 103°$	$i : e = 139°, 23\frac{1}{3}'$.
$a : \frac{1}{2}i = 77°$.	

Aus einer kalt gesättigten Lösung von gleichen Atomen Chlornatrium und Harnstoff scheiden sich beim Verdampfen sehr glänzende rhombische Prismen mit schiefer Endfläche von vorstehender Form aus. Diese sind zum Diliquesciren geneigt; trocken erhitzt, schmelzen sie bei 60—70°, verlieren Wasser, beim stärkeren Erhitzen geben sie ammoniakalische Dämpfe, Chlornatrium bleibt im Rückstande. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, kaltem wie kochendem, zersetzen sie sich zwar, aber nicht vollständig, indem ein kleiner Theil Na Cl mit sämmtlichem Harnstoff sich auflöst. Wird aber eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung der Krystalle mit dem 10—12fachen ihres Volumens an absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich nichts aus, auch nach längerer Zeit nicht; ja selbst ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure bringt alsdann

*) Es hat zwar schon Dumas (*Traité de Chimie appl. aux arts, Tom. VII.*) diese Verbindung erwähnt, aber ohne genauere Beschreibung ihres chemischen Verhaltens und in Octaëdern krystallisirt; ich habe daher sowohl ihre Krystallform, in der ich bei den verschiedensten Darstellungen stets dieselbe erhalten habe, als auch ihr anderweitiges Verhalten gegen Reagentien genauer hier beschrieben.

keine Fällung mehr hervor. Es ist dieses Verhalten von Wichtigkeit für die *quantitative Bestimmung des Harnstoffes im Urin, da dieser stets grössere oder geringere Mengen Chlornatrium enthält.* Aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird durch Salpetersäure sogleich der Harnstoff bis auf eine kleine Menge ausgefällt. Mit Oxalsäure bildet sich in wässerigen wie alkoholischen Lösungen der Verbindung auch erst nach längerer Zeit ein Niederschlag von kleinen, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen, welche aus oxalsaurem Natron bestehen. Die Zerlegung geht indess nur langsam von Statten; wird jedoch die Flüssigkeit verdampft, so verbindet sich die Oxalsäure mit dem Harnstoff und bei stärkerer Concentration scheidet sich diese Verbindung in blättrigen Krystallen aus, denen sich keine Spur Natron beigemengt findet.

Wird die krystallisirte Verbindung des Chlornatriums mit Harnstoff geschmolzen und dann, in Wasser gelöst, gekocht oder für sich gekocht, so zerlegt sie sich nicht, sondern krystallisirt unverändert heraus.

Die Zusammensetzung wurde ermittelt, indem

1) 0,973 Grm. durch allmählig steigende Hitze zersetzt, dann mit wenig Salzsäure befeuchtet und nochmals geglüht wurden; der Rückstand betrug 0,411 Chlornatrium.

2) 0,976 Grm., in einem Trockenapparate während eines trockenen Luftstromes bis 100° erhitzt, verloren 0,122 Grm.; darauf in Wasser gelöst und heiss mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und aus dem Filtrat, nachdem das überschüssige Silbersalz daraus entfernt war, das Natron als Chlornatrium bestimmt. Die Menge des Chlorsilbers betrug 1,02 Grm. (= 0,416 Na Cl), die des Chlornatriums 0,42 Grm.

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel
	1.	2.	$NaCl + C_2N_4H_8O_2 + 2\dot{H}$.
Chlornatrium	42,24	42,6 u. 43,0	42,8
Wasser	—	12,55	12,57.

II. $2(HgCl) + C_2N_4H_8O_2$.

Aus wässerigen Lösungen erhält man diese Verbindung nicht, sie bildet sich aber sogleich während des Erkaltens der Mischung

von kochenden Lösungen des Quecksilberchlorids und Harnstoffes in absolutem Alkohol. Sie stellt sehr plattgedrückte Krystalle von schwachem Perlmutterglanz dar, die wegen ihrer krummen Flächen nicht messbar sind. In kaltem Wasser sind sie wenig löslich, in kochendem zersetzen sie sich sogleich; lässt man die kalte wässerige Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man zuerst Krystalle von Quecksilberchlorid, dann von der unzersetzten Verbindung und endlich von Harnstoff. In absolutem Alkohol, namentlich in kochendem, lösen sie sich leichter; dampft man aber diese Lösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur ab, so zerlegt sie sich zum Theil. Die Krystalle fangen bei 125° an zu schmelzen, bei 128° sind sie vollkommen flüssig, bei 130° erstarren sie zu einem dicken Brei, aus welchem sich Sublimat und eine Spur Salmiak durch absoluten Alkohol ausziehen lässt. Wird der weisse Rückstand mit Wasser gekocht, so nimmt dieses ein wenig Salmiak und Sublimat auf, und jener verwandelt sich in ein gelbes Pulver, welches, trocken erhitzt, nicht schmilzt, ammoniakalische Dämpfe giebt, vorübergehend roth wird, während sich ein weisses Sublimat (Calomel) und darunter ein grauer Anflug von Quecksilber bildet. Der weisse Rückstand verhielt sich also wie Quecksilberamid-Chlorid.

Von Salpetersäure und von Oxalsäure wird eine Lösung der Quecksilberchlorid-Verbindung nicht gefällt, selbst wenn jene Säuren im grossen Uebermaass hinzugefügt werden.

Durch reines Kali fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbliches flockiges Pulver, welches, mit Wasser ausgewaschen, bis es nicht mehr alkalisch reagirt, in Wasser und Alkohol unlöslich ist, am Licht auf der Oberfläche grau wird, alsdann in Salzsäure unter Abscheidung der geringen Menge eines weissen Bodensatzes sich löst, beim trocknen Erhitzen stark ammoniakalische Dämpfe, ein Sublimat von Salmiak und Quecksilber giebt und im Rückstande eine sehr kleine Menge eines festen Körpers (Chlorkalium?) lässt. Eine quantitative Untersuchung dieses gelblichen Pulvers habe ich wegen unzureichender Substanz nicht anstellen können. Es geht aber aus dem angeführten Verhalten hervor, dass es keine reine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Harnstoff ist, welche ich auf diese Weise erhalten zu können glaubte.

Analyse der Verbindung $2\,(Hg\,Cl) + C_2N_4H_8O_2$.

3,86 Grm., bis 110° erhitzt, verloren kein Wasser. Darauf wurden sie in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, die abfiltrirte und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit aber mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das bei 140° mit einem tarirten Filter getrocknete Schwefelquecksilber betrug 2,701 Grm., das geschmolzene Chlorsilber 3,277 Grm.

	Gefunden in 100 Theilen.	Berechnet nach der Formel $2(Hg\,Cl) + C_2N_4H_8O_2$.
Quecksilber	60,38	60,73
Chlor	20,944	21,24.

Mit Chlorkalium, Salmiak und Chlorbaryum gelang es nicht, den Harnstoff zu krystallisirten Verbindungen zu vereinigen; mit Chlorstrontium erhielt ich eine äusserst diliquescirende Verbindung, die ich nicht näher untersucht habe, weil beim Zersetzen derselben durch Hitze die ammoniakalischen Dämpfe so gering waren, dass ich sie einer kleinen Beimengung von Harnstoff in den Krystallen des Chlorstrontiums beimaass.

Beim Beginn dieser Arbeit glaubte ich, aus den Verbindungen des Harnstoffes mit Salzen noch einen Aufschluss mehr über das Atomgewicht des Harnstoffes zu bekommen, ob er als $C_2N_4H_8O_2$ oder als CN_2H_4O zu betrachten sei. Nach den durch die Analysen hervorgehenden Resultaten kann man sich für die eine wie für die andere Ansicht entscheiden, indess sprechen die beiden Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd sehr für die Zusammensetzung $CN_4H_8O_2$, indem sonst, wenn man die oben unter A, II aufgeführte als $\dot{A}g\,\dddot{\overline{N}} + CN_2H_4O$ zum Grunde legte, aus A, I $2\,(\dot{A}g\,\dddot{\overline{N}}) + 2\,(CN_2H_4O)$ werden würde, und noch complicirter wäre dann die Magnesia- und Kalkverbindung zusammengesetzt.

Die Verbindungen des Harnstoffes mit Salpetersäure und Oxalsäure scheinen jetzt mehr als jemals unsicher geworden zu sein, als entscheidend über das Atomgewicht des Harnstoffes, denn nach den neuesten Untersuchungen von Marchand *) er-

*) Dies. Journ. Bd. XXXIV. S. 248.

scheinen die Verbindungsverhältnisse beider Körper sehr complicirt, und einige Analysen, welche ich ebenfalls über diese Verbindungen angestellt habe, lieferten auch kein genügendes Resultat.

VII.

Ueber das Helenin, ein in der Wurzel von *Inula Helenium* sich findendes Oel.

Von

C. Gerhardt.

(*Annales de Chimie et de Physique. Oct.* 1844.)

Zweite Abhandlung *).

Die Arbeit, welche ich vor einigen Jahren über das in der Wurzel von *Inula Helenium* enthaltene Oel bekannt machte, musste ich in Folge einer Correction, welche Dumas und Stass mit dem Kohlenstoff-Atom vornahmen, wieder aufnehmen. Ich besass keine hinreichende Menge, um die Substanz auf eine geeignete Weise zu studiren, nichtsdestoweniger scheinen mir meine neuen Versuche die Formel dieses Körpers zu bestimmen.

Zusammensetzung des Helenins.

Ich machte sechs Verbrennungen von dieser Substanz, deren Resultate vollkommen mit denen meiner ersten Arbeit übereinstimmen; diessmal wurde noch ein Sauerstoffgasstrom zu Hülfe genommen.

1)	0,400	Grm. gaben	1,121	Kohlensäure	und	0,309	Wasser.
2)	0,400	- -	1,1120	—	-	0,305	—
3)	0,385	- -	1,076	—	-	0,307	—
4)	0,544	- -	1,533	—	-	0,426	—
5)	0,513	- -	1,438	—	-	0,405	—
6)	0,578	- -	0,452	Wasser.			

---

*) S. dies. Journ. XX. S. 47.

Nach Procenten berechnet, stellen sich folgende Zahlen dar:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	76,4	76,4	76,2	76,8	76,5	—
Wasserstoff	8,5	8,5	8,8	8,7	8,8	8,68
Sauerstoff	15,1	15,1	15,0	14,5	14,7	—

Man kann aus diesen Zahlen keine einfachere Formel als $C_{21} H_{28} O_3$ ableiten, denn diese erfordert:

C_{21} =	1575	76,8
H_{28} =	175	8,5
O_3 =	300	14,7
	2050	100,0.

Es ist bekannt, dass sich dieser Körper theilweise zersetzt, wenn man ihn destillirt; dieser Umstand stimmt ganz mit dem erhöhten Aequivalent, welches ich ihm jetzt gebe, überein *). Endlich unterstützt auch die Zusammensetzung der Verbindungen des Helenins diese Formel.

Wenn man Helenin mit Kalikalk erhitzt, so entwickelt sich bei 250° eine sehr reichliche Menge Wasserstoff; wenn man dann den Rückstand in Wasser löst und Salzsäure zusetzt, so fallen in reichlicher Menge gelbliche, sehr klebrige Flocken nieder, welche sich an die Wände des Glasgefässes anhängen. Diese Flocken bilden ein besonderes Harz, welches ich nicht krystallisirt erhalten konnte, nicht einmal in so reinem Zustande, um es analysiren zu können; es löst sich ziemlich gut in kaustischem Ammoniak, aber die Lösung zersetzt sich sogleich wieder, wenn es erhitzt wird, um das Ammoniak zu verjagen.

Wirkung des Chlors auf Helenin.

In meiner früheren Abhandlung beschrieb ich eine Verbindung $C_{15} H_{20} Cl_3 O_2$, welche erhalten wird, wenn man Chlor über Helenin, im Wasserbade erhitzt, leitet. Ich hielt diesen Körper für ein Product einer unvollständigen Einwirkung, jetzt bin ich aber überzeugt, dass es eine vollendete Verbindung ist, welche sich stets, zuerst bei der Einwirkung des Chlors auf Helenin, bil-

*) Nach der allgemeinen Annahme des Kohlenstoffes zu 37,5 würde unsere Formel $C_{84} H_{56} O_6$ sein, und diese würde der des Colophons und der Fette sich nähern.

det. Jedenfalls ist es nöthig, die Formel dieses gechlorten Körpers zu ändern.

1) 0,310 Grm. gaben 0,596 Kohlensäure und 0,156 Wasser.
2) 0,307 - - 0,593 — - 0,59 —
3) 0,246 - - 0,305 Chlorsilber.

Diese Resultate stimmen mit folgenden Zahlen überein:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	52,4	52,6	—
Wasserstoff	5,6	5,8	—
Chlor	—	—	30,2.

Nimmt man an, dass 4 Aequivalente Chlor sich mit 1 Aequivalent Helenin verbinden, ohne Wasserstoff zu entreissen, so erhält man:

C_{21} =	1575	53,6
H_{28} =	175	5,9
Cl_4 =	884	30,1
O_3 =	300	10,4
	2934	100,0.

Die gefundene Menge der Kohle ist etwas zu gering, aber diese Analysen schreiben sich von einer Zeit her, wo man die Substanzen nur mit Kupferoxyd verbrannte, ohne Sauerstoff darüber hinströmen zu lassen.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Helenin.

Wenn man Helenin über wasserfreie Phosphorsäure destillirt, so geht ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, den ich *Helenen* genannt habe. Ich glaubte, dass die Phosphorsäure nur die Elemente des Wassers dem Helenin entreissen würde, aber aus meinen Analysen geht hervor, dass diess nicht die alleinige Wirkung ist. In der That, das vollkommen reine und trockene Helenen enthält zu viel Wasserstoff, als dass es der Formel des Helenins entsprechen könnte, welches allen seinen Sauerstoff als Wasser verloren haben würde; ausserdem wird bei dieser Einwirkung Kohlenoxydgas entwickelt, was mir in meinen ersten Versuchen ganz entgangen ist.

1) 0,400 Grm.	gaben 1,212	Kohlensäure	und 0,372	Wasser.
2) 0,481	- - 1,566	—	- 0,450	—
3) 0,304	- - 1,001	—	- 0,276	—
4) 0,465	- - 1,520	—	- 0,421	—

Diese Resultate sind nach Procenten folgende:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	89,5	89,0	89,8	89,0
Wasserstoff	10,3	10,4	10,1	10,1.

Wenn man die Formel $C_{19}H_{26}$ für diesen Kohlenwasserstoff annimmt, so würde seine Bildung in folgender Weise stattfinden:

$$C_{21}H_{28}O_3 = 2CO + H_2O + C_{19}H_{26}.$$

Man würde dann erhalten:

C_{19} =	1425,0	89,8
H_{26} =	162,5	10,2
	1587,5	100,0.

In der Kälte wirkt die rauchende Schwefelsäure nicht auf das Helenen, man kann sich selbst dieser Säure bedienen, um den Kohlenwasserstoff von den letzten Spuren des Helenins zu reinigen. Erwärmt man aber das Gemisch ein wenig, so zersetzt sich das Helenen und es bildet sich eine homogene Masse von braunrother Farbe. Wird sie in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so entsteht ein Salz, welches ich helenenschwefelsauren Baryt genannt habe; es ist ausgezeichnet bitter, sehr löslich in Wasser und kann nicht in einer regelmässigen Form erhalten werden.

Die Lösung kann man, ohne dass sie sich zersetzt, kochen; sie trocknet durch Verdunstung zu einer amorphen Masse ein.

1) 0,421 Grm. heleninschwefelsaures Salz, getrocknet bei 100°, gaben bei der Verbrennung 0,128 schwefelsauren Baryt.
2) 0,335 Grm. des nämlichen Salzes gaben 0,101 schwefelsauren Baryt.
3) 0,755 Grm. gaben 0,392 Wasser, die Kohlensäure ging verloren.

Ich hatte nicht genug Substanz, um diese Versuche zu wiederholen.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	—	—	—
Wasserstoff	—	—	5,9
Baryum	17,8	17,7	—

Wendet man auf diese Zusammensetzung das von mir aufg stellte Sättigungsgesetz der copulirten Salze an, so findet ma dass die Formel des helenenschwefelsauren Baryts sein muss:

$$C_{19}\,H_{25}\,Ba\,SO_3.$$

Diese Formel erfordert:

C_{19} =	1450,00	—
H_{25} =	156,25	6,1
Ba =	425,00	16,8
S =	200,00	—
O_3 =	300,00	—
	2531,25.	

Es ist zu bemerken, dass meine Analysen des Helenens au mit der Formel $C_{18}\,H_{24}$ (Kohlenstoff 90,0, Wasserstoff 10, stimmen würden; aber bei dieser Annahme würde sich das He nen nicht von dem Oele der Alantwurzel ableiten lassen.

Dieses Oel ist ausserdem für das Studium sehr undankb da es nicht ein einziges krystallisirtes Product gegeben hat; f ner ist es sehr selten und die Fabricanten liefern es nur zu ein sehr hohen Preise; diess Alles hat mich verhindert, diese Unt suchungen so vollständig, als ich wünschte, auszuführen.

Die Formeln des Helenins und seiner Verbindungen sind f gende:

	Meine Formeln.	Aeltere Formel
Oel der *Inula helenium* oder Helenin	$C_{21}\,H_{28}\,O_3$	$C_{84}\,H_{56}\,O_6$,
gechlortes Helenin	$C_{21}\,H_{28}\,O_3\,Cl_4$	$C_{84}\,H_{56}\,O_6\,Cl_8$,
Kohlenwasserstoff	$C_{19}\,H_{26}$	$C_{76}\,H_{52}$,
copulirtes Salz	$C_{19}\,(H_{25}Ba)\,SO_3$	$C_{76}\,(H_{50}Ba)\,S_2$(

VIII.

Γeber den Einfluss des Salzes auf die Vegetation.

Von

Henri Braconnot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Janvier* 1845.)

(Auszug.)

Die Meinung vieler Landwirthe, dass das Kochsalz ein gutes ıngungsmittel sei und zur Verbesserung der Ernten dienen ›nne, veranlasste Braconnot, einige Versuche im Kleinen erüber anzustellen.

Zu dem Ende wurden am 13. Sept. v. J. 3 gewöhnliche Bluentöpfe, jeder mit 7 Hectogrm. derselben Erde gefüllt und in len Topf 12 Körner Rübensaat und 5 Körner des Samens von *zthyrus odoratus* gesäet. Alle wurden denselben äussern Einıssen zugleich ausgesetzt und mit einer gleichen Menge (2 Delitern) Wasser begossen; im Wasser des 1. Topfes waren 2 Grm. ›chsalz, im Wasser des Topfes No. 2 war 1 Grm. Kochsalz ›löst, der 3. Topf bekam reines Regenwasser. Nach Verlauf ›n 7 Tagen hatten die Samen im Topfe No. 3 sämmtlich ge›imt, im Topfe No. 2, welcher weniger Salz bekommen als der ste, hatten weniger und im Topfe No. 1 noch weniger Samen ›keimt, und waren namentlich die Samen von Lathyrus gar nicht fgegangen.

Am 9. Octbr. bekamen sämmtliche Töpfe 1 Decilitr. frisches 'asser ohne Salz. Sie befanden sich um diese Zeit in folgenden ıständen. Im Topfe No. 1, welcher am meisten Salz bekomen hatte, waren die wenigsten Samen entwickelt, die Pflänzchen ein, aber doch kräftig; im Topfe No. 2 waren mehr Samen auf›gangen und diese in gutem Zustande; die Samen im 3. Topfe, elche reines Wasser bekommen hatten, waren sämmtlich am eisten entwickelt. Am 19. Octbr. bekamen sie wiederum Was›r, und am 25. Octbr. bemerkte man unter den Pflanzen der Töpfe noch immer dasselbe Verhältniss wie vorhin. Die klei›n und verkümmerten Pflanzen des ersten Topfes schmeckten ›utlich salzig und hinterliessen auch mehr Asche als die des Topfes. Der 3. Topf wurde viel schneller trocken als die

ersteren beiden, was der Verfasser der grösseren Absorption Pflanzen zuschreibt.

Nach einigen Agronomen soll Kochsalz, mit Kalk gem besonders vortheilhaft sein, weil sich dabei kohlensaures Na bildet, welches nach ihrer Meinung sehr fruchtbar machend Der Verfasser stellte directe Versuche an mit Wasser, wel mit diesen Alkalien versetzt war, ohne eine derartige Wirk entdecken zu können. Dem Salze schreibt derselbe bis zu ei gewissen Grenze die Eigenschaft zu, die Vegetation zu hem wobei die Pflanzen verkümmern. Auch sei es ja den Botanik bekannt, dass auf Salzboden sehr viele Pflanzen in Zwergfor erscheinen.

Der Verfasser stellte dann noch Versuche an mit gleic Gewichten abgeschnittener Blumenzweige, die in gleiche Me Wasser gestellt und wobei einerseits 1 Proc. Salz hinzuge andererseits reines Wasser angewandt wurde. Die Zweige in nem Wasser absorbirten unverhältnissmässig mehr Wasser als in Salzwasser; das wenige rückständige Wasser war klar geb ben, das Salzwasser dagegen trübe und die Pflanzen welkten letzterem viel früher.

Der Verfasser schreibt dieses den eigenthümlichen Wirk gen kleiner Mengen Kochsalz zu, welche die Fäulniss beschle gen sollen, und weist darauf hin, dass dieses schon den al Chemikern bekannt gewesen sei, und dass Bécher schon seinem Werke davon rede, so wie dass Pringle schon im v gen Jahrhundert darüber Versuche angestellt habe. Der Ve ser schliesst mit der Bemerkung, dass man mittelst Kochsalz v leicht auch die Röstung des Hanfes beschleunigen könne.

Literarischer Anzeiger.
1845. № III.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand* beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite, oder deren Platz 1¼ Ngr.

IX.

Ueber die Aequivalente einiger einfacher Stoffe.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. T. XX. No.* 15. *p.* 1047.)

Der grösste Theil der Zahlen, welche die Verhältnisse ausdrücken, in denen sich die einfachen Stoffe unter einander verbinden, sind durch Berzelius aufgestellt. Während mehr als dreissig Jahren haben diese Arbeiten, welche als Grundlage für die wichtigsten Bestimmungen gedient haben, nicht den geringsten Angriff erlitten, sie haben allen Bedürfnissen in der Wissenschaft genügt, deren Fortschritt sie wesentlich befördert haben. Dennoch gestattete der Zustand der chemischen Analyse in jener ziemlich lange vergangenen Zeit es Berzelius nicht, die Genauigkeit zu erreichen, welche die Vervollkommnung der Methoden später nothwendig mit sich führen musste, und er selbst sieht voraus, dass eine Revision der Atomgewichte einst nützlich, vielleicht nothwendig sein würde; diese Revision hat begonnen*). In einer denkwürdigen Abhandlung hat Dumas gezeigt, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes, welches Berzelius aus der Dichtigkeit des Sauerstoffes und der Kohlensäure ableitete, zu hoch sei, und dass die Zahl 76,44 auf 75 herabgesetzt werden müsse.

---

*) Berzelius sagt im Jahresbericht XXIV. 62 (Wöhl. Ueb.): „Der grösste Theil der bis jetzt bestimmten Atomgewichte rührt von Versuchen her, die ich im Verlauf der Jahre 1809 und 1810 anstellte. Dass die Resultate dieser Versuche, zufolge des Zustandes, worin sich vor 34 bis 35 Jahren die gerade erst anfangende genauere Analyse befand, nicht *mehr* als anwendbare Approximationen zu richtigen Zahlen werden konnten, lässt sich jetzt, wo die analytischen Methoden so grosse Fortschritte gemacht haben, leicht einsehen; und ungeachtet ich die möglichst grösste Richtigkeit erstrebte, so sah ich diess doch damals schon selbst ein, und ich habe diess auch an mehreren Stellen in meinen Abhandlungen ausgesprochen. Aber wenn die damals neugeborne Lehre von den bestimmten Proportionen die Entwickelung erhalten sollte, welche ihre Wichtigkeit in Anspruch nahm, so musste das schwierige Werk, die Bestimmung der Atomgewichte, angegriffen werden, auch mit der Voraussicht, dass diess eine andere Zeit besser machen würde, und ich habe die Befriedigung gehabt, dass meine Approximationen aus jener Zeit den damit beabsichtigten Zweck erfüllt haben. Die Zeit ist nun da, wo diese Approximationen der Wahrheit noch näher gebracht werden müssen, da wir nicht das vielleicht Unmögliche fordern können, sie damit völlig übereinstimmend zu bekommen."

In einer zweiten Abhandlung fand Dumas für die Aequivalente des Wasserstoffes und des Calciums Zahlen, welche sich sehr 12,5 und 250 näherten, und seitdem schien ihm die Hypothese von Prout, welcher die Aequivalente als Multipla eines einzigen, des Wasserstoffes, betrachtete, möglicher Weise begründet.

Sehr bald erschien diese Hypothese durch eine grosse Anzahl von Arbeiten unterstützt, welche fast ununterbrochen innerhalb zweier Jahre auf einander folgten. Dem Kohlenstoff, dem Sauerstoff und dem Calcium fügte man bald als einfache Multipla des Wasserstoffes den Stickstoff, das Chlor, das Zink, das Brom, das Quecksilber, den Schwefel, das Baryum, das Strontium u. s. w. hinzu.

Die Hypothese des englischen Chemikers schien bald in die Zahl der vollständig bewiesenen Wahrheiten eingereiht werden zu müssen; jedoch entging die Schwierigkeit der Untersuchungen, welche die Feststellung der chemischen Proportionalzahlen zum Vorwurf haben, und die Wichtigkeit, welche sich an die so schnell vorgenommenen Aenderungen für eine Frage von dem höchsten Einflusse knüpfte, einigen Verfassern der Arbeiten nicht, die ich oben erwähnt habe, und eine Hypothese, deren Genauigkeit bis zu diesem Augenblicke noch durch nichts festgestellt ist, wird die Wissenschaft mit einer Anzahl von Untersuchungen bereichern, die mit der grössten Genauigkeit ausgeführt worden sind.

Von diesen Arbeiten werde ich namentlich die von Marignac erwähnen, in denen derselbe die Proportionalzahlen des Silbers, des Chlors und des Kaliums festzustellen sucht *).

Ich glaube nicht, dass ausser dem Kohlenstoff, dessen Atomgewicht durch eine Methode festgestellt worden ist, die eine sehr grosse Genauigkeit besitzt, in der ganzen Liste der einfachen Stoffe ein einziges Element ist, dessen Aequivalent mit so grosser Genauigkeit festgestellt sei als das des Chlors und das des Silbers. Hr. Marignac scheint in dieser Beziehung nichts zu wünschen

---

*) Die Untersuchungen von Marignac über diesen Gegenstand sind im Auszuge in dies. Journ. XXXI. 272 mitgetheilt worden. Seitdem hat Hr. Marignac seine Versuche einer Revision unterworfen und in den damals erhaltenen Zahlen eine kleine Aenderung vorgenommen. Wir werden hierauf bald zurückzukommen Gelegenheit haben. E. u. M.

›rig gelassen zu haben, und die Chemiker, welche seine Arbeit ›lesen haben, werden ihm ohne Zweifel dieselbe Achtung zolu, welche ihm bereits von Berzelius selbst zu Theil geworn ist.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen hat Hr. Marignac sich i der Bestimmung des Aequivalents des Chlorkaliums einer Me›de bedient, welche schon Berzelius angewandt hatte. Die› Aequivalent war kein Multiplum des Wasserstoffes. Indem ı mich auf die völlig übereinstimmenden Versuche von Berzeus und Marignac stützte und auf einige von mir angestellte ıalysen, bewies ich, dass, da das Aequivalent des Chlorkaliums in Multiplum von 12,5 sei, das Chlor und das Kalium, oder wegstens eins dieser Elemente nothwendiger Weise ausserhalb der 'pothese von Prout liegen müsse, diese also schlecht begrünt sei.

Ich theilte damals Hrn. Marignac meine Absicht mit, eine ›thode anzuwenden, welche eine ausserordentliche Genauigkeit · die Bestimmung der Aequivalente einer grossen Anzahl von ırpern besass, und forderte ihn auf, sich dieser Methode zu be›nen, um seine eigenen Versuche über das Silber, Chlor und ılium zu controliren.

Die Chemiker gestehen dieser Methode eine ausserordent:he Zuverlässigkeit zu, denn sie ist in jeder Beziehung die, elche Gay-Lussac zuerst vorgeschlagen hat, für die Anase der Silberlegirungen auf nassem Wege, und deren tägliche nwendung seit funfzehn Jahren zugleich ihre Nützlichkeit und ısserordentliche Genauigkeit bewiesen hat.

Ich verfahre folgendermaassen:

Ich nehme völlig reines Silber, wäge es auf einer guten Prorwage, die schnell und sehr genau ein Viertel Milligramm anebt; sodann bringe ich davon 2 bis 6 Grammen in eine Flasche :t eingeschliffenem Stöpsel von ungefähr 200 Cb.C. Inhalt; rin löse ich das Silber in Salpetersäure auf, verdünne die ısung mit 100 bis 150 Grm. Wasser und bringe die Chlorverndung hinein. Ein oder zwei Versuche zeigen mir sehr anhernd die verhältnissmässigen Mengen des Silbers und des anwendenden Chlorürs. Ist dieses fest, so bringe ich es unmitlbar von der Wage in die Flasche; ist es flüssig, so wäge ich es einer kleinen Glasflasche, die ich mit dem Löthrohre zublase

und sodann in die Silberlösung bringe. Ich schliesse die Flasche, bewege sie heftig, so dass das Fläschchen darin zerbricht und die eingeschlossene Flüssigkeit mit der Silberlösung in Berührung kommt.

Durch Schütteln kläre ich die Flüssigkeit und beende die Fällung durch die *Liqueur décime d'argent*, welche 1 Grm. Silber auf 1 Litre, oder 1 Milligrm. auf den Cubikcentimeter enthält.

Im Uebrigen halte ich mich durchaus an die Vorschriften, welche Gay-Lussac in seiner schönen Arbeit über den „nassen Weg“ gegeben hat. Bei einiger Uebung in dieser Art von Versuchen kann der Fehler, den man begehen kann, sich nicht höher als auf ein halbes, selbst ein Viertel-Tausendtheil des angewandten Silbers belaufen.

Man hat bei diesen Verfahren keinen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln, nicht auszuwaschen, zu trocknen und zu wiegen: man hat nur zwei Wägungen auszuführen, die der beiden Stoffe, welche man mit einander in Berührung bringen will. Die Berührung und die Reaction finden in einem gut verschlossenen Gefässe statt. Der Schluss der Analyse ist durch ein sehr einfaches Zeichen angegeben, durch die Durchsichtigkeit einer durchaus farblosen Flüssigkeit, welche schon durch den kleinsten Bruchtheil eines Milligramms Silber sehr sichtbar getrübt wird.

Die Hauptschwierigkeit, welche zu überwinden ist, hängt nicht mit der Untersuchungsmethode zusammen; sie bietet sich fast bei allen Analysen dar und besteht darin, stets reine Verbindungen zur Untersuchung anzuwenden. Es ist klar, dass das Chlorür, welches das Silber fällen soll, frei sein muss von allen fremden Beimengungen. Ich habe immer mein Möglichstes gethan, diesen Zweck zu erreichen, und ich glaube dahin gelangt zu sein, wenn ich darnach urtheile, dass meine Resultate fast identisch unter einander waren, wenn ich die Verbindungen auf verschiedenem Wege darstellte und reinigte.

Nur mit Zurückhaltung lege ich diese gegenwärtige Untersuchung vor und gestehe, dass ich es nicht gewagt haben würde, eine so delicate Arbeit zu unternehmen, wie die Bestimmung der chemischen Aequivalente ist, wenn mich nicht ein doppelter Umstand ermuthigt hätte, Resultate bekannt zu machen, die ich von nun an verfolgen und vervollständigen will. Einestheils ist die Methode, welche ich angewandt habe, nicht die meinige; es ist

e des Hrn. **Gay-Lussac**; andererseits erwähnt **Berzelius** diese Methode, als besonders einer grossen Präcision fähig erscheinend.

Die Aequivalente des Chlors und des Silbers, abgeleitet aus den Versuchen des Hrn. **Marignac**, und ausserdem so sehr mit denen in der Tabelle von **Berzelius** übereinstimmend, haben mir als Ausgangspunct gedient, die Aequivalente zu berechnen, deren Bestimmung gegenwärtige Abhandlung enthält. Diese sind 443,20 für das Chlor und 1349,01 für das Silber.

Aequivalent des Natriums.

100000 Silber wurden gefällt durch:

54158 Chlornatrium,
54125 —
54139 —

Das Mittel dieser drei Versuche giebt für das Aequivalent des Natriums 287,17; für das des Chlornatriums 730,37.

Das Chlornatrium war durch Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Chlorbaryum und Zerlegung des kohlensauren Natrons durch Chlorwasserstoffsäure dargestellt worden. Das öfter umkrystallisirte Salz war bei 200° getrocknet oder geschmolzen und gab in beiden Fällen dieselben Resultate. Ich habe auch unmittelbar schöne Proben durchaus reinen und durchsichtigen Steinsalzes von Dieuze angewandt.

Aequivalent des Kaliums.

Das Chlorkalium war durch Glühen von reinem chlorsaurem Kali gewonnen; es ward umkrystallisirt und auf dieselbe Weise wie das Chlornatrium getrocknet.

Die Mittelzahl aus drei Versuchen gab 932,50 für das Aequivalent des Chlorkaliums, der von **Marignac** 932,34 sehr nahe.

Hr. **Levol**, dessen Genauigkeit den Chemikern bekannt ist, erhielt seinerseits 932,49.

$$\begin{array}{r} 932{,}50 \\ 443{,}20 \\ \hline 489{,}30 \end{array}$$

als Aequivalent des Kaliums; diese Zahl stimmt fast völlig überein mit 932,34 — 443,20 = 489,14 (**Marignac**).

Stickstoff.

Zuerst wandte ich Krystalle von Chlorammonium an, w
durch Krystallisation aus Wasser erhalten worden waren; sc
jedoch das sublimirte Salz.

100 Th. Silber wurden gefällt durch:

49,556 Th. Salmiak,
49,517 - —

Diess giebt als Aequivalent für den Salmiak:

668,38
667,98.

Für das Aequivalent des Stickstoffes:

175,58
174,78

Mittel 175,18.

Baryum.

Das Chlorbaryum war durch mehrere auf einander folg
Krystallisationen gereinigt worden; seit der dritten Krysta
tion gab es sehr nahe übereinstimmende Zahlen. Es wurd
Oelbade bei 200° oder in einer Glasröhre über der Lampe
trocknet, bei einer Temperatur, die unter der Rothglühhitze
befand.

4,002 Grm. Silber wurden gefällt durch 3,860 Chlorbaryun
6,003 - - - - - 5,790 —
3,001 - - - - - 2,895 —

Daraus folgt das Aequivalent des Chlorbaryums:

1301,14
1301,14
1301,36,

für das Baryum also:

857,94
857,94
858,16

Mittel 858,01.

Bei dem Chlorbaryum klärt sich die Flüssigkeit unen
viel schneller als beim Chlornatrium. Die Chlorüre des Bary
und Strontiums verändern sich nicht, wenn sie ihr Krystall

ser verlieren, wie das Chlorcalcium. Ihre Lösung ist nach der Trocknung ohne Wirkung auf das blaue oder rothe Lakmuspapier *). Kohlensäure bringt keinen Niederschlag darin hervor. In einer langen Röhre, die mit Asbest angefüllt ist, geglüht, lassen beide Salze Wasser entweichen, welches nicht die geringste Trübung in salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt.

Strontium.

Dieselbe Methode wie für das vorhergehende Salz. Man erhält sehr leicht durch Krystallisation lange Nadeln von mehreren Centimetern Länge, welche bei 200° oder über der Lampe unter der Rothglühhitze getrocknet wurden. Die erste Krystallisation giebt meist ein zu hohes Aequivalent, und umgekehrt beim Baryum ein zu niedriges. Diess scheint von einem Gemisch beider Salze herzurühren.

2,014 Silber wurden ausgefällt durch 1,480 Chlorstrontium,
3,008 - - - - 2,210 —

Das Aequivalent des Chlorstrontiums folgt daraus:

991,32
991,12.

Das des Strontiums:

548,12
547,92

Mittel 548,02.

Silicium.

Das Chlorsilicium, welches ich anwandte, hatte mir Herr Ebelmen mitgetheilt. Es war ganz durchsichtig. Beim Verdampfen im Glasschälchen hinterliess es keinen Rückstand. Es war lange Zeit über Quecksilber aufbewahrt worden.

Nach der Fällung durch Silber, die sehr leicht vor sich geht, wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft; es blieb ein Rückstand von farbloser, durchsichtiger Kieselsäure-Gallerte zurück. Es schien mir, als löse sich nicht die ganze Quantität der Kieselsäure in der Salpetersäure; jedoch setzte die kleine Menge, welche davon in Suspension blieb, der Klarheit nicht das ge-

*) Vergl. v. Bonsdorff in Pogg. Ann. XIX. 350. D. Red.

ringste Hinderniss entgegen, und ich glaube nicht, dass die
Umstand den geringsten Einfluss auf das Resultat ausgeübt hat.

2,9595 Grm. Silber wurden gefällt durch 1,167 Chlorsilicium,
3,6850 - - - - - 1,454 —

1000000 Silber wurden gefällt durch:
394325 Chlorsilicium,
394570 —

Daraus folgt das Aequivalent des Siliciumchlorürs:
531,95
532,28,

und das des Siliciums:
88,75
89,13
Mittel 88,94.

Phosphor.

Ich habe das Protochlorür ($P\ Cl_3$) angewandt und wer
auch noch das Perchlorür benutzen.

Das wohl getrocknete Chlor wurde auf Phosphor geleit
Als dieser gelöst war, wurde der Chlorstrom unterbrochen u
ein grosser Ueberschuss von sehr fein vertheiltem Phosphor hi
zugefügt; das Gemenge stellt nun eine Mischung von Protochl
rür mit sehr wenigem Perchlorür dar. Nach einigen Tagen wu
die Flüssigkeit decantirt und mit Zinnamalgam geschüttelt, üb
diesem Amalgam destillirt und mehrere Male rectificirt. Na
einiger Zeit gab das Destillat mit Silber gleiche Resultate. Di
Flüssigkeit war farblos und trübte destillirtes Wasser nicht.

Im Augenblick, wo der Chlorphosphor mit dem salpeters
ren Silberoxyd in Berührung kommt, bildet sich ein brauner Ni
derschlag, der sich nach und nach entfärbt und endlich de
Chlorsilber gleicht, welches etwas vom Lichte verändert ist. Di
phosphorige Säure, welche durch die Einwirkung des Wassers a
den Chlorphosphor gebildet ist, wandelt sich zweifelsohne seh
bald in Phosphorsäure um. Jedoch kann die Gegenwart diese
Säure durchaus keinen Einfluss ausüben.

Im Mittel bedarf es 42,74 Th. Chlorphosphor, um 100 Theil
Silber zu fällen. Daraus folgt das Aequivalent des Phospho
400,3.

Arsenik.

Das Arsenikchlorür wurde mehrere Male überdestillirt, um m den Ueberschuss des Chlors zu entziehen. Es war farblos ıd verschwand in einer grossen Menge Wasser vollständig. ein Kochpunct änderte sich während der Rectification nicht we- ntlich. Das Thermometer zeigte 134—135°.

Drei Versuche lieferten:

	2267,5
	1329,6
As	937,9.
	2266,7
	1329,6
As	937,1.
	2267,0
	1329,6
As	937,4.
Mittel	937,50, Aequivalent des Arseniks.

Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Aequivalente, on denen ich so eben gehandelt habe; daneben habe ich die ge- tzt, welche sich in Berzelius's Tabelle finden:

		Berzelius.
Natrium	287,17	290,90
Kalium	489,30	489,92
Stickstoff	175,08	177,03
Baryum	858,03	856,88
Strontium	548,02	547,29
Silicium	88,94	92,43
Phosphor	400,30	392,29
Arsenik	937,50	940,08.

Am beträchtlichsten haben von den oben bezeichneten Stof- n Phosphor und Silicium eine Aenderung erlitten. Alle ande- n, den Stickstoff ausgenommen, weichen sehr wenig von den ihlen ab, welche in diesem Augenblick in der Wissenschaft an- ewandt sind.

Wenn man diese neuen Zahlen durch 12,5 oder das Aequiv lent des Wasserstoffes theilt, so gelangt man zu Zahlen, welch zum Theil sehr entfernt von der Hypothese von **Prout** sind. F andere hingegen, den Stickstoff, Phosphor und Arsenik, kom man auf völlig ganze Zahlen (14. 32. 75). Ihre Aequivalent sind durch den Versuch als Multipla des Wasserstoffes festgestell Es sind diess namentlich die Elemente der organischen Verbin dungen, welche auf diese Weise auftreten *).

Ist die in Rede stehende Hypothese für einige Stoffe wah für andere falsch? Wenn es schwierig ist, sich für die Fä auszusprechen, wo die Zahlen der Analyse mit denen der Theori übereinstimmen, so muss man gestehen, dass, wenn man sich a den rein experimentellen Weg hält, die Frage über die Wasser stoffmultipla negativ gelöst ist.

X.

Untersuchung der flüchtigen Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Von

Aug. Cahours.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Decbr.* 1844.)

(Erste Abhandlung.)

Schon seit langer Zeit ist die Constitution der Säuren u ihrer Salze Gegenstand des Studiums der Chemiker gewesen, u es haben sich vorzugsweise die Ansichten zweier Männer, d ausgezeichnetsten, welche die Chemie nennt, geltend gemacht es sind diese die von **Lavoisier** und **Davy**.

Nach **Lavoisier** ist eine Säure stets die Verbindung zwei binärer Körper, einerseits von Wasser, andererseits von eine oxydirten Körper, der dann als die eigentliche wasserfreie Säu betrachtet wird. Bringt man das Hydrat einer Säure mit Base zusammen, so wird das Wasser ausgetrieben und durch die Base ersetzt. Auf diese Weise erhält man das *Salz*.

---

*) Vergl. dies. Journ. XXXI. S. 385. E. u. M.

Ein Säurehydrat ist demnach der Typus der Salze im Allgemeinen; sein Wasser, ersetzt durch verschiedene Basen, liefert die einzelnen Species, die diesem Genus angehören. Diese Betrachtungsweise auf Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorsäure angewandt, giebt:

SO_3, H_2O als Typus der schwefelsauren Salze.

$$SO_3, H_2O + KO = H_2O + SO_3KO,$$ schwefelsaures Kali.

$$SO_3, H_2O + PbO = H_2O + SO_3PbO,$$ schwefelsaures Bleioxyd.

NO_5, H_2O = Salpetersäure.

$$NO_5, H_2O + KO = H_2O + NO_5KO,$$ salpetersaures Kali.

$$NO_5, H_2O + PbO = H_2O + NO_5, PbO,$$ salpetersaures Bleioxyd.

ClO_5, H_2O = Chlorsäure.

$$ClO_5, H_2O + KO = H_2O + ClO_5, KO.$$

$$ClO_5, H_2O + PbO = H_2O + ClO_5, PbO.$$

Demnach unterscheidet sich das neutrale Salz von dem Säurehydrat nur durch die Substitution eines Oxyds von der Form MO für ein Molecül Wasser.

Diese durch ihre Einfachheit sich so empfehlende Ansicht wurde von den meisten Chemikern angenommen, bis man eine zweite Gruppe von Säuren entdeckte, welche nur Wasserstoff neben dem Radical enthielten, und von da an musste man zwei Classen von Säuren, die Sauerstoffsäuren und die Wasserstoffsäuren, unterscheiden.

In einer sehr merkwürdigen Abhandlung von Davy über die Jodsäure suchte derselbe beide Classen von Säuren auf einen und denselben Typus zurückzuführen; er betrachtete alle Säuren als Wasserstoffsäuren, gerade so wie die Salzsäure. Bei dieser Betrachtungsweise erklären sich die Salze durch die einfache Erscheinung der Substitution.

Schreibt man die Formel der Schwefelsäure SO_4, H_2, so erhält man in der That ihre Salze durch Substitution des Wasserstoffes durch ein Metall. Diese geistreichen Ideen Davy's passten demnach für alle Säuren, und so fanden sie auch Aufnahme bei den verschiedensten Chemikern.

Die Entdeckung der mehrbasischen Säuren führte auf gewichtige Gründe gegen diese Betrachtungsweise, indem man bei der Phosphorsäure, welche in dieser Beziehung so vortrefflich von Graham untersucht wurde, einwarf, dass man alsdann drei verschie-

dene und unbekannte Radicale für diese annehmen müsse, während sie sich nach der Ansicht von Lavoisier so einfach erklären liesse. Dieser Schwierigkeiten kann man sich nun leicht überheben, wenn man sich von Dumas's Ideen leiten lässt.

Derselbe erweiterte Davy's Ansichten, indem er gewisse Molecüle als bestimmte Typen betrachtete, worin man, ohne die Grundeigenschaften zu ändern, das eine oder andere Molecül herausnehmen und durch ein anderes ersetzen kann.

Auf diese Weise betrachtet, gehören die drei Phosphorsäuren drei verschiedenen Typen an, die so zu schreiben sind:

$$P\,H_2\,O_6,$$
$$P\,H_4\,O_7,$$
$$P\,H_6\,O_8.$$

In dem ersten kann man 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Metalles ersetzen, um die metaphosphorsauren Salze zu erhalten.

Aus dem zweiten erhält man durch eine ähnliche Substitution die pyrophosphorsauren Salze, wenn man 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff austauscht, und eben so aus der dritten, durch Ersetzung von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch ein Metall, die gewöhnlichen phosphorsauren Salze.

So kann man alle mehrbasischen Säuren und deren Salze entwickeln.

Dieses möge als Einleitung dienen für das, was im Folgenden über die Salicylsäure und die aus ihr abgeleiteten Verbindungen gesagt ist.

Die höchst seltsamen und überhaupt unerwarteten Eigenschaften des salicylsauren Methylens und des salicylsauren Aethers hatten Dumas Veranlassung gegeben, in seinem Bericht über meine, über diesen Gegenstand abgefasste Abhandlung die Salicylsäure als zweibasisch zu betrachten. Die Thatsachen nun, welche ich neuerdings beobachtet habe und über welche ich weiter unten eine Uebersicht geben werde, zeigen nur ganz evident, dass diese Säure einbasisch, oder, wie ich lieber sagen möchte, dass sie monomolecülär ist.

Salicylsäure.

Diese Säure nimmt im Vergleich mit den meisten übrigen flüchtigen Säuren, deren Molecül nur 4 At. Sauerstoff enthält,

seinen so eigenthümlichen Platz ein, dass ich glaube, einige besondere Eigenthümlichkeiten hervorheben zu müssen, indem ich sie unter denselben Umständen als die vorhergehenden betrachte, und dieses ist der Plan der nachfolgenden Untersuchungen.

Je nachdem die Salicylsäure sich aus einer wässerigen oder weingeistigen Lösung ausgeschieden hat, besitzt sie ein anderes Ansehen bei übrigens gleicher Zusammensetzung.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst nur wenig davon auf, beim Sieden viel mehr, und scheidet sie beim Erkalten in langen, zarten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln aus.

Weingeist löst viel mehr als Wasser; die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, giebt sehr voluminöse zarte Krystalle; es sind schiefe vierseitige Prismen. Holzgeist löst ziemlich viel, zumal beim Sieden.

Aether löst die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Genüge, in der Hitze noch mehr. Beim freiwilligen Verdunsten setzen sich sehr regelmässige voluminöse Krystalle ab. Arbeitet man mit 50—60 Grm. der Säure und stellt man ihre Auflösung in ein hohes Gefäss, dessen Oeffnung man mit durchlöchertem Papier verschlossen hat, um eine höchst langsame Verdunstung zu bewirken, so erhält man 3—4 Centim. lange und 4—6 Millim. breite Krystalle. Sie ist gewiss eine der schönsten Säuren, die man kennt.

Terpentinöl löst kalt kaum etwas davon, in der Hitze etwa ein Fünftel, und wird dadurch beim Erkalten fest.

Die Salicylsäure schmilzt bei 150°. Bei erhöhter Temperatur verwandelt sie sich in Dampf, der sich an den kalten Theilen des Destillationsgefässes als kleine, sehr glänzende Krystalle verdichtet. Wenn die Säure rein ist und die Destillation bei gemässigter Hitze vor sich geht, so destillirt sie, ohne eine Veränderung zu erleiden, über.

Ist sie dagegen nicht rein, oder ist die Hitze zu gross, so wird sie grossentheils zersetzt. Es setzt sich ein farbloses Oel in der Vorlage ab, welches in Kali löslich ist, mit Chlor und Brom Chloropheuissäure und Bromophenissäure, mit Salpetersäure längere Zeit behandelt, Kohlenstickstoffsäure giebt, mit einem Worte, ein Oel, welches alle Eigenschaften des Phenylhydrats besitzt, dessen Zusammensetzung es genau hat.

Die Salicylsäure bildet mit Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd lösliche und krystallisirbare Salze.

Mit Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd bildet sie schwer lösliche Salze; das Bleisalz löst sich aber leicht bei Siedehitze und schiesst beim Erkalten in nadelförmigen, sehr glänzenden Krystallen an.

Eine Lösung von Salicylsäure in Berührung mit Luft erleidet keine Veränderung.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erhitzt, bildet sich daraus Ameisensäure.

Brom und Chlor wirken auf sie in der Art ein, dass sie 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff ersetzen und neue Körper bilden. Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, auf die gepulverte Salicylsäure geleitet, löst sie zu einer gummiartigen, in kaltem Wasser löslichen Masse auf; sie ist eine Sulfosalicylsäure und giebt mit den meisten Basen lösliche Salze.

Rauchende Salpetersäure verwandelt die Salicylsäure in der Kälte in Indigsäure, welche beim Erwärmen in Kohlenstickstoffsäure übergeht.

Erwärmt man ein Gemenge von Salzsäure und Salicylsäure bis auf 60—70° und wirft man nach und nach ganze Krystalle von chlorsaurem Kali hinein, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung, das Gemenge erwärmt sich bedeutend, und es setzt sich bald darauf ein röthliches Oel zu Boden, welches eine beträchtliche Menge Chloranil enthält; dieses kann man mittelst Weingeist ausziehen.

Die salicylsauren Alkalien nehmen unter gleichzeitigem Einfluss von Luft und Wasser eine dunkelbraune Farbe an; es bildet sich auf Kosten der Salicylsäure eine braune Materie, welche die Flüssigkeit färbt, indem sie sich mit Alkalien verbindet.

Die salicylsauren Alkalien geben bei der trockenen Destillation reines Phenylhydrat.

Die verschiedenen salicylsauren Salze enthalten ein oder mehrere Atome Wasser, welches sie bei erhöhter Temperatur nur schwer abtreten; ich glaubte deshalb, dass die Säure verschiedene Hydrate bildete, und zersetzte eine sehr verdünnte Lösung von salicylsaurem Kali durch Salzsäure. Die Säure schied sich in Gestalt krystallinischer Flocken aus und hatte in diesem Zustande genau dieselbe Zusammensetzung als die sublimirte oder

aus Weingeist krystallisirte, wie es die folgenden Analysen zeigen:

1) 0,560 Grm. aus Weingeist krystallisirte Säure,
   0,223 Wasser,
   1,248 Kohlensäure.

2) 0,418 Grm. aus der Lösung des salicylsauren Kali's mit Salzsäure gefällte Säure,
   0,165 Wasser,
   0,927 Kohlensäure.

Wonach man erhält:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,76	60,83	60,48	C_{14} = 60,86
Wasserstoff	4,41	4,37	4,38	H_{12} = 4,35
Sauerstoff	34,83	34,81	35,14	O_6 = 34,79
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Salicylsaure Salze.

Reines salicylsaures Kali erhält man, wenn man Salicylsäure mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand das salicylsaure Kali durch siedenden Weingeist aufnimmt, welcher theilweise beim Erkalten und weiter beim Verdampfen das Salz in Krystallen anschiessen lässt. Trocknet man dieses Salz zwischen Fliesspapier und krystallisirt es nach Auflösen in Wasser im leeren Raume um, so erhält man es in farblosen, seidenartigen und stark glänzenden Nadeln. Trocken erhält es sich sehr gut an der Luft und eben so in trocknem Sauerstoffgase; feucht dagegen oder aufgelöst, nimmt es bald eine braune Farbe an und wird schliesslich vollständig schwarz.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt es Phenylhydrat und lässt kohlensaures Kali im Rückstande.

Das krystallisirte Salz gab mir folgende Resultate:

I. 0,744 gaben 0,350 schwefelsaures Kali
= 0,189 Kali oder 25,4 Proc.

Hieraus findet man das Gewicht des organischen Körpers, welcher mit 1 Atom Kali verbunden war = 1732,5, entsprechend der Formel $C_{14} H_{10} O_5 + H_2 O$.

Das krystallisirte Salz, welches bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume getrocknet ist, enthält demnach noch 1 Atom Wasser.

II. 0,573 Grm. dieses Salzes, mit einer grossen Menge antimoniger Säure gemengt, gaben mir beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,171 Wasser und 0,948 Kohlensäure.

Dieses beträgt in Procenten:

	I.	II.		
Kohlenstoff	45,12	—	C_{14}	= 45,4
Wasserstoff	3,32	—	H_{12}	= 3,2
Sauerstoff	—	—	O_6	= 26,0
Kali	—	25,4		
				100,0.

III. 0,832 Grm. krystallisirtes salicylsaures Kali, auf 175° erhitzt, verloren 0,042 oder 5,05 Procent.

Setzt man voraus, dieses Salz habe ein Molecül Wasser verloren, so würde dieses 4,87 betragen müssen; denn man hat:

1 Molecül	trockner Säure	= 1612,5	69,65
1 -	Kali	= 589,9	25,48
1 -	Wasser	= 112,5	4,87
		2314,9	100,00.

Salicylsauren Baryt

erhält man durch Kochen von kohlensaurem Baryt und Salicylsäure mit Wasser; der Baryt löst sich, indem seine Kohlensäure ausgetrieben wird. Man filtrirt heiss und verdampft im leeren Raume unter Anwendung Wasser aufnehmender Mittel. Man erhält dann seidenartige kurze Nadeln, die sich gewöhnlich concentrisch gruppiren. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man ein farbloses und sehr reines Product.

Der an der Luft getrocknete salicylsaure Baryt verliert auch im leeren Raume bei 100° kein Wasser mehr, bei 150° verliert er die Hälfte und bei 212 bis 215° alles Wasser, was er enthält.

I. 0,568 Grm. krystallinischer lufttrockner salicylsaurer Baryt gaben:

0,399 schwefelsauren Baryt, oder
0,202 Baryt = 35,56 Procent.

II. 1,148 desselben Salzes, bei 150° im leeren Raume getrocknet, gaben:

0,640 schwefelsauren Baryt, oder
0,419 Baryt = 36,49 Procent.

Aus dem ersten Versuche ergiebt sich als Atomgewicht die Zahl 1732, entsprechend der Formel:

$$
\begin{array}{lcr}
C_{14} & = & 1050,0 \\
H_{10} & = & 62,5 \\
O_5 & = & 500,0 \\
\hline
 & & 1612,5 \\
 & & 112,5 \\
\hline
 & & 1725,0.
\end{array}
$$

Aus dem zweiten erhält man für das Gewicht der mit Baryt verbundenen Säure 1664, entsprechend der Formel:

$$
\begin{array}{lcr}
C_{14} & = & 1050,0 \\
H_{10} & = & 62,5 \\
O_5 & = & 500,0 \\
\hline
 & & 1612,5 \\
 & & 56,2 \\
\hline
 & & 1668,7.
\end{array}
$$

1,208 Grm. dieses letztern Salzes, so lange einer Temperatur von 210 bis 215° ausgesetzt, bis dasselbe nichts weiter verlor an Gewicht, gaben einen Verlust von 0,040, entsprechend 3,39 Procent oder $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser.

Salicylsaurer Baryt, der trocknen Destillation unterworfen, giebt Phenylhydrat, welches sogleich krystallisirt, und hinterlässt kohlensauren Baryt, mit Kohle gemengt.

Man sieht, dass der salicylsaure Baryt das Wasser sehr fest zurückhält, welches sich wie basisches Wasser zu verhalten scheint. Man hat demnach:

$C_{14} H_{10} O_5 BaO + H_2O$ für lufttrocknes Salz,
$C_{14} H_{10} O_5 BaO + \frac{1}{2} H_2O$ für das bei 150° getrocknete Salz,
$C_{14} H_{10} O_5 BaO$ für das bei 215° getrocknete Salz.

Salicylsaurer Kalk.

Er wird auf dieselbe Weise dargestellt wie der salicylsaure Baryt.

Dieses Salz verliert, wenn es lufttrocken ist, selbst bei 130° kein Wasser mehr.

1,224 Grm. salicylsaurer Kalk, welcher an der Luft getrocknet war, gaben mir:

0,479 schwefelsauren Kalk, entsprechend
0,198 Kalk = 16,17 Procent.

Man findet hieraus das Gewicht der Säure auf 1 Atom Kalk = 1845, entsprechend folgenden Zahlen:

C_{14} =	1050,0	1612,5
H_{10} =	62,5	225,0
O_5 =	500,0	
	1612,5	1837,5.

II. 0,465 Grm. von diesem Salze, mit Kupferoxyd in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt, gaben mir:

0,169 Wasser und
0,813 Kohlensäure.

Man erhält hieraus in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.	
Kohlenstoff	47,67	C_{14} =	48,0
Wasserstoff	4,03	H_{14} =	4,0
Sauerstoff	32,13	O_7 =	32,0
Kalk	16,17	CaO =	16,0
	100,00		100,0.

III. 0,955 des bei 135° getrockneten Salzes gaben mir:

0,376 an schwefelsaurem Kalk, oder
0,156 Kalk = 16,3 Procent.

Man sieht, dass das Salz bei dieser Temperatur kein Wasser weiter verliert. Der salicylsaure Kalk giebt bei der trocknen Destillation Phenylhydrat und hinterlässt Kohle und kohlensauren Kalk im Rückstande.

Salicylsaure Talkerde

erhält man, wenn man ein Gemenge von Salicylsäure, kaustischer oder kohlensaurer Magnesia mit Wasser zum Sieden bringt. Dieses Salz ist sehr leicht löslich und krystallisirt im leeren Raume in concentrisch gruppirten Nadeln. Häufig wachsen sie zusam-

›n und bilden eine sehr harte Masse. Das Salz löst sich leicht i gewöhnlicher, und beträchtlicher noch bei Siedehitze.

Salicylsaures Ammoniak

hält man, wenn man mit Ammoniak gesättigte Salicylsäure in asser zum Sieden bringt. Das warme Fluidum giebt, wenn hinreichend concentrirt war, beim Erkalten das Ammoniaksalz krystallinischen Schuppen. Eine verdünntere Auflösung, dem eiwilligen Verdunsten überlassen, giebt seidenglänzende Nadeln ›s Salzes.

Zwischen Fliesspapier so lange, bis dieses nicht mehr feucht ird, und dann bei trockner Luft weiter getrocknet, gab dieses alz die folgenden Resultate:

I. 0,466 Grm. Substanz gaben 0,255 Wasser und 0,924 Koh- ›nsäure.

II. 0,801 desselben Salzes gaben 60 Cb.Cent. Stickstoff bei iner Temperatur von 10° und dem Drucke von 0,767 Mm.

III. 0,439 von einer andern Probe gaben 0,236 Wasser und),870 Kohlensäure.

Diese Resultate, in Procenten ausgedrückt, sind folgende:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,07	—	54,04	$C_{14} = 54,18$
Wasserstoff	6,07	—	5,98	$H_{18} = 5,81$
Stickstoff	—	8,94	—	$N_2 = 9,03$
Sauerstoff	—	—	—	$O_6 = 30,98$
				100,00.

Das Ammoniaksalz, welches ich analysirte, entspricht daher ler Formel:

$$C_{14} H_{10} O_5 N_2 H_8 O = C_{14} H_{10} O_6 + N_2 H_8.$$

Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt es sich in Wasser und Salicyl- amid, dessen Bildung sich leicht erklärt:

$$C_{14} H_{10} O_6 + N_2 H_8 = 2 H_2 O + C_{14} H_{10} O_4, N_2 H_4.$$

Salicylsaures Bleioxyd

erhält man, indem man kohlensaures Bleioxyd und Salicylsäure mit Wasser kocht, heiss filtrirt und zum Erkalten hinstellt; das

Salz schiesst bald in Gestalt seidenartiger und stark glänzender Krystalle an.

Giesst man eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali oder Ammoniak in eine ebenfalls concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher, mit heissem Wasser behandelt, sich löst und beim Erkalten sehr schöne Krystalle giebt. Dieses Salz enthält Wasser und ist durchaus durchsichtig; trocknet man es im leeren Raume über 100°, so verliert es Wasser und die Krystalle werden matt weiss und ganz undurchsichtig.

Das krystallisirte Salz gab folgende Resultate:

I. 0,610 Grm. salicylsaures Bleioxyd gaben:
0,370 schwefelsaures Bleioxyd, oder
0,272 Bleioxyd = 44,59 Procent.

II. 0,355 dieses Salzes, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
0,080 Wasser und
0,439 Kohlensäure.

Diese Resultate, auf Procente berechnet, geben:

	I.	II.			Berechnet.	
Kohlenstoff	—	33,72	C_{14}	=	1050,0	33,66
Wasserstoff	—	2,50	H_{12}	=	75,0	2,43
Sauerstoff	—	—	O_6	=	600,0	19,23
Bleioxyd	44,59	—	PbO	=	1394,0	44,68
					3119,0	100,00.

III. 1,120 Grm. krystallisirtes salicylsaures Bleioxyd gaben, bei einer Temperatur von 140—150° im leeren Raume getrocknet, einen Verlust von 0,041 = 3,65 Procent, entsprechend einem Atom Wasser. Die Rechnung erfordert 3,61.

Giesst man salpetersaures Silber in eine wässerige Lösung von salicylsaurem Ammoniak, so erhält man einen glänzend weissen Niederschlag, den man einige Male mit kaltem Wasser abwäscht. Dieses Salz löst sich in geringem Maasse in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in sehr kleinen durchsichtigen und sehr glänzenden Krystallen aus.

Die Analyse gab mir folgende Zahlen:

I. 0,630 Grm. salicylsaures Silber gaben 0,120 Wasser und 0,791 Kohlensäure.

II. 0,500 Grm. desselben Productes gaben 0,218 metallisches Silber = 0,234 Silberoxyd.

Die hieraus berechneten Procente sind:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	34,24	—	C_{14}	= 34,29
Wasserstoff	2,11	—	H_{10}	= 2,04
Sauerstoff	—	—	O_5	= 16,32
Silberoxyd	—	46,80	AgO	= 46,35.

Dieses Salz ist demnach wasserfrei nach der Formel:

$$C_{14} H_{10} O_6 Ag.$$

Einwirkung von Brom auf Salicylsäure.

Wenn man Brom tropfenweise auf gepulverte Salicylsäure fallen lässt, so erhitzt sich die Masse sehr merklich und man bemerkt die Dämpfe der Bromwasserstoffsäure mit Bromdämpfen gemengt. Wenn man die Masse nach jedesmaligem Hinzufügen von Brom zerreibt, damit die Berührung unter den reagirenden Körpern vollständiger sei, und man die Operation früher, als bis die ganze Menge der Säure angegriffen ist, unterbricht, so hat man eine Substanz erhalten, welche kaum gelblich gefärbt ist; sie enthält nur eine mit einer geringen Menge Salicylsäure gemengte Bromsäure, von welcher man sie durch öfteres Waschen mit kleinen Mengen Alkohol befreien kann. Der Rückstand löst sich in siedendem Weingeist vollständig, und die Flüssigkeit, der freiwilligen Krystallisation überlassen, giebt die Brom enthaltende Säure in Gestalt kleiner, harter und glänzender Krystalle. Es ist in ihr an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Brom getreten. Ich nenne sie *Monobromsalicylsäure.*

Lässt man statt der eben genannten Methode einen Ueberschuss von Brom so lange auf die Säure einwirken, bis sich keine Reaction mehr zeigt, so erhält man nur ein einziges Product, welches man durch Waschen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Diese neue, eine sehr constante Verbindung, enthält noch einmal so viel Aequivalente Brom als die vorige.

Schüttet man diese Substanz feingepulvert mit einem grossen Ueberschusse an Brom in eine Flasche und setzt man dieses Ge-

menge dem Einflusse des Sonnenlichtes aus, so verliert die Verbindung allmählig noch mehr Wasserstoff, wofür Brom eintritt. Nach Verlauf von 25—30 Tagen beendete ich diese Operation; den Ueberschuss an Brom nahm ich durch Wasser hinweg und reinigte das Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. So erhielt ich kleine, gelbliche, sehr zerreibliche Prismen von *Tribromsalicylsäure.*

Monobromsalicylsäure.

Ihre Darstellung und Reinigung ist oben bereits angegeben.

Sie stellt, so erhalten, farblose sehr glänzende Prismen dar, die mit der Salicylsäure einige Aehnlichkeit haben. Sie ist in Wasser, selbst in siedendem, sehr wenig löslich. Aether, namentlich in der Wärme, löst sehr viel; eben so verhält sich Weingeist. Sie schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur. Bei der Destillation verändert sie sich. Zerreibt man sie mit Sand, welchem man eine kleine Menge kaustischen Baryt zugefügt hat, und erhitzt man dieses Gemenge in einem Destillirgefässe, so entwickelt sich ein dicker Rauch, welcher sich in der Vorlage zu einem röthlichen Oele, welches man durch nochmalige Destillation über ein Gemenge derselben Art farblos erhalten kann, verdichtet. Hierbei treten 2 Atome Kohle mit 4 Sauerstoff zu Kohlensäure zusammen, und es bleibt für das ölartige Product eine Zusammensetzung übrig, welche man als ein Phenylhydrat, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Brom ersetzt ist, betrachten kann, wie ich weiter unten zeigen werde.

Die Salze der Monobromsalicylsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind weniger löslich als die entsprechenden salicylsauren. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie dieselbe charakteristische violette Farbe wie die Salicylsäure.

Die Analyse der Monobromsalicylsäure gab folgende Resultate:

I. 0,468 Grm. gaben 0,109 Wasser und 0,683 Kohlensäure.

II. 0,522 Grm. gaben 0,126 Wasser und 0,762 Kohlensäure.

III. 0,966 Grm. gaben 0,836 Bromsilber, entsprechend 0,368 Brom.

Diese Resultate geben, in Procenten ausgedrückt:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,75	39,80	—	C_{14} = 39,08
Wasserstoff	2,58	2,66	—	H_{10} = 2,42
Brom	—	—	36,02	Br_2 = 36,28
Sauerstoff	—	—	—	O_6 = 22,32
				100,00.

Diese Analysen geben einen Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher in der Schwierigkeit, alle Salicylsäure zu entfernen, begründet ist. Das ölartige Product, welches durch Destillation dieser Säure über Sand und Baryt entstand, gab folgende Resultate:

I. 0,430 gaben 0,139 Wasser und 0,683 Kohlensäure.
II. 0,622 gaben 0,667 Bromsilber = 0,279 Brom.

In Procenten betragen diese Angaben:

Kohlenstoff	43,30	—	C_{12} = 42,12
Wasserstoff	3,57	—	H_{10} = 2,93
Brom	—	44,85	Br_2 = 45,61
Sauerstoff	—	—	O_2 = 9,36
			100,00.

Hier wie im vorigen Falle bemerkt man einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher sehr wahrscheinlich von einer geringen Beimischung von Phenylhydrat herrührt, gebildet durch die Zersetzung der Salicylsäure.

Die Bildungsweise dieses Körpers, welchen ich mit dem Namen *Bromophenassäure* bezeichne, erklärt sich sehr einfach. Man hat:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}\,H_{10}\,O_6 \\ Br_2 \end{matrix}\right. - 2\,(C\,O_2) = \begin{matrix} C_{12}\,H_{10}\,O_2. \\ Br_2 \end{matrix}$$

Indem die Monobromsalicylsäure und die Salicylsäure einem und demselben Typus angehören, muss erstere, denselben zerstörenden Einflüssen ausgesetzt, eine analoge Zersetzung erleiden, sie muss ein Product geben, welches mit dem Phenylhydrat einem Typus angehört.

Bibromsalicylsäure.

Wir haben gesehen, dass sich diese Säure leicht bildet, wenn man einen Ueberschuss an Brom auf Salicylsäure wirken lässt. Man muss vor jedem neuen Zusatze von Brom die Säure zerreiben, damit die Einwirkung vollständig sei. Sobald die Operation beendet ist, bringt man die Masse auf ein Filter und wäscht mit viel Wasser, kocht sie dann mit Ammoniak bis zur vollständigen Lösung, wodurch man beim Erkalten kleine glänzende Krystallnadeln des Ammoniaksalzes erhält. Diese löst man noch einmal in Wasser, zersetzt mit Salzsäure, den weissen Niederschlag nimmt man nach gehörigem Auswaschen in siedendem Weingeist auf. Beim Verdampfen des Weingeistes erhält man hieraus abgestutzte Prismen der Bibromsalicylsäure.

Die reine Säure ist farblos oder wenig röthlich-gelb, kaum löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, noch mehr in Aether. Sie schmilzt bei ungefähr 150°. Ihre Salze mit Kali, Natron und Ammoniak sind noch weniger löslich als die der Monobromsalicylsäure.

Zwei- bis dreimal über Sand und Baryt destillirt, giebt sie unter vollständiger Zersetzung eine ölige Materie, welche in der Kälte krystallisirt.

Schwefelsäure löst sie bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt sie daraus wieder.

Salpetersäure von 36° löst sie leicht beim Sieden; es entwickeln sich rothe Dämpfe, mit Brom gemengt, und es setzt sich beim Erkalten eine gelbe krystallisirbare Materie ab, welche die Eigenschaften der Pikrinsäure hat.

Bei der Analyse habe ich folgende Zahlen erhalten:

I. 0,434 Grm. gaben 0,070 Wasser und 0,464 Kohlensäure.

II. 0,529 Grm. gaben 0,077 Wasser und 0,562 Kohlensäure.

III. 0,446 Grm. gaben 0,563 Bromsilber = 0,236 Brom.

IV. 0,508 einer zweiten Probe, mit besonderer Sorgfalt dargestellt und durch mehrfache Krystallisation aus Weingeist gereinigt, gaben 0,072 Wasser und 0,527 Kohlensäure.

V. 0,500 gaben 0,639 Bromsilber = 0,268 Brom.

VI. 0,442 gaben 0,060 Wasser und 0,460 Kohlensäure.

Oder in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,15	28,96	—	28,15	—	28,29	C_{14} = 28,4
Wasserstoff	1,78	1,62	—	1,56	—	1,51	H_8 = 1,4
Brom	—	—	52,89	—	53,5	—	Br_4 = 53,4
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	O_6 = 16,8
							100,0.

Es sind also von den Elementen der Salicylsäure 2 Aequival. Wasserstoff durch 2 Aeq. Brom vertreten.

Tribromsalicylsäure.

Wie wir oben gesehen haben, tauscht die vorige Säure noch ein drittes Wasserstoffatom gegen Brom aus. Man kann sich nur schwer ein reines Product verschaffen.

Die Bibromsalicylsäure ist nämlich eine sehr constante Verbindung, welche man auch überall, wo man Brom auf Salicyl-

säure oder deren Producte einwirken lässt, vorzugsweise erhält. Behandelt man indessen diese Säure mit Brom bei Sonnenlicht, so erhält man, wie weiter oben beschrieben wurde, die Tribromsalicylsäure als eine gelbe Substanz, welche man zwei- bis dreimal aus Weingeist von 0,80 krystallisiren lässt.

Nach dieser Reinigung stellt sie kleine gelbliche, sehr harte, leicht pulverisirbare Prismen dar. Sie ist in Wasser unlöslich, in Weingeist ziemlich und in Aether leicht löslich. Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie in kaltem Wasser kaum lösliche Salze. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Silbersalzen einen dunkel orangerothen, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Körper bei sehr gelinder Wärme. Salpetersäure greift ihn beim Sieden an, es entwickelt sich ein rother Dampf, welcher Brom mit sich führt, und es bleibt eine gelbe krystallinische Materie zurück.

Drei- oder viermal über Sand und Baryt destillirt, zersetzt sie sich vollständig; es wird Bromwasserstoffsäure frei und es verdichtet sich eine feste Masse, welche durch einen ölartigen Körper verunreinigt ist. Das feste Product besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Bromophenissäure.

Die Analyse der Tribromsalicylsäure ist folgende:

I. 0,468 Grm. gaben 0,052 Wasser und 0,412 Kohlensäure.

II. 0,672 Grm. desselben Productes gaben 1,017 Bromsilber oder 0,427 Brom.

III. 0,565 Grm. von einer zweiten Probe gaben 0,062 Wasser und 0,498 Kohlensäure.

IV. 0,399 Grm. desselben Productes gaben 0,613 Bromsilber oder 0,255 Brom.

Hieraus ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.		Ber.
Kohlenstoff	24,00	—	24,09	—	C_{14} =	22,9
Wasserstoff	1,23	—	1,24	—	H_6 =	0,8
Brom	—	63,54	—	63,91	Br_6 =	63,7
Sauerstoff	—	—	—	—	O_6 =	12,6
						100,0

Auch hier finden wir wiederum einen Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, weil es unmöglich ist, die Säure vollkommen von geringen Beimengungen von Bibromsalicylsäure frei zu machen. Das oben erwähnte feste Product ist, wie bereits bemerkt, Bromophenissäure; die Analyse lässt keinen Zweifel:

I. 0,562 Grm. gaben 0,061 Wasser und 0,468 Kohlensäure.

II. 0,542 Grm. desselben Productes gaben 0,926 Bromsilber oder 0,388 Brom.

Oder in Procenten:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	22,65	—	C_{12} =	22,15
Wasserstoff	1,19	—	H_6 =	0,92
Brom	—	71,60	Br_8 =	72,00
Sauerstoff	—	—	O_2 =	4,93
				100,00.

Ausserdem giebt dieser Körper mit Silber- und Kupfersalzen die charakteristischen Reactionen, welche Laurent angegeben hat.

Einwirkung des Chlors auf Salicylsäure.

Gegen Chlor verhält sich die Salicylsäure eben so wie gegen Brom. Ist Salicylsäure im Ueberschuss, so erhält man Monochlorsalicylsäure, die nur schwierig von der beigemengten Salicylsäure rein zu erhalten ist; ist dagegen Chlor im Ueberschuss, so erhält man Bichlorsalicylsäure, welche, eben so wie die entsprechende Bromverbindung, sehr constant ist, und welche man daher auch leicht rein erhalten kann. Eine Trichlorsalicylsäure darzustellen, habe ich nicht versucht, aber es lässt sich voraussetzen, dass sie auf dieselbe Weise sich werde erzeugen lassen.

Man sieht nun, dass die Salicylsäure mit grosser Leichtigkeit 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Chlor oder Brom verliert, darüber hinaus aber widersteht sie den wasserstoffentziehenden Mitteln so sehr, dass man die Wirkung des Sonnenlichtes mit hinzuziehen muss, um ein weiteres Austreten des Wasserstoffes zu veranlassen.

Es scheint demnach, dass der Wasserstoff in verschiedenen Zuständen in den organischen Körpern vorkomme, weil bei die-

sem Körper eine gewisse Anzahl der Molecüle leicht, ein weiteres aber nur sehr schwierig gegen ein den Wasserstoff sehr bindendes Element austritt.

Bis jetzt kennen wir durchaus kein Gesetz, wonach sich von vorn herein bestimmen liesse, welches unter den verschiedenen von einem Körper abgeleiteten Producten das constanteste sei und sich demnach vorzugsweise bilden müsse; eben so wenig bietet uns die Analogie hier etwas dar.

So sind der Salicylwasserstoff, die Salicylsäure und das Phenylhydrat drei Stoffe, welche sich auf einfache Weise einer aus dem andern ableiten lassen; der zweite durch Oxydation des ersten, der dritte durch Austreten von 2 Atomen Kohlensäure aus dem zweiten. Alle drei enthalten dieselbe Menge Wasserstoff, und dennoch nimmt ein Ueberschuss von Chlor in einer gegebenen Zeit nur ein Molecül Wasserstoff aus dem Salicylwasserstoff, und unter denselben Umständen zwei aus der Salicylsäure und drei aus dem Phenylhydrat.

Ganz ähnliche Resultate liefert uns die Anissäure, weil sie auch nur 1 Atom Wasserstoff gegen Chlor oder Brom verliert. Das Anisol aber, welches durch Austreten von 2 Atomen Kohlensäure davon abgeleitet werden kann, verliert dagegen 2 Aeq. Wasserstoff.

Diese Thatsachen und so viele andere, die man hier anführen könnte, zeigen, dass sich die ganz nahe stehenden, zu einer Familie gehörigen Körper nach keiner Analogie im voraus beurtheilen lassen.

Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Kali.

Lässt man in eine mässig concentrirte Auflösung von salicylsaurem Kali Chlorgas nur behutsam eintreten, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und es bildet sich bald ein dunkelgrauer Absatz. Wenn man zu dieser Zeit die Flüssigkeit mit einer Säure sättigt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher, mit Wasser gewaschen, in Weingeist aufgenommen, sich aus diesem Lösungsmittel in feinen Nadeln krystallisirt erhalten lässt. Sie sind eine chlorhaltende Säure, welche der Monochlorsalicylsäure sehr nahe steht; aber es ist sehr schwer, sie

n einem Zustande gehöriger Reinheit zu bekommen. Lässt man lagegen den Strom des Chlors so lange einwirken, bis der Nielerschlag nicht mehr merklich zunimmt, und wäscht man die Masse, bis die Waschwässer ungefärbt ablaufen, so behält man line graue Masse übrig. Diese löst sich bei Siedehitze in einem Wasser, welchem man etwa den dritten Theil seines Volumens eines Weingeistes von 36° beigemischt hat, und krystallisirt beim Erkalten in weissgrauen Nadeln. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus sehr schwachem Weingeiste erhält man sie fast ganz farblos.

Dieses ist nun ein Kalisalz einer Säure, die durch Austausch von 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Chlor aus der Salicylsäure entsteht. Das Salz ist daher bichlorsalicylsaures Kali. Dasselbe hat genau das Ansehen des bichlorsalicylsauren Methylens, und wir werden sehen, dass ihre Zusammensetzungen so übereinstimmend sind, dass sie nur durch Vertretung von 1 Atom Kalium durch 1 At. Methyl abweichen.

Löst man dieses Kalisalz in Wasser und zersetzt man es durch Salzsäure, so wird ein weisser Körper gefällt, der sich in Weingeist von 0,80 auflöst. Ist die Lösung sehr concentrirt, so schiesst die Säure in Form von Nadeln oder Schuppen an. Ist die Lösung dagegen verdünnt, so nimmt die Säure bei freiwilligem Verdunsten die Gestalt sehr wohlgestalteter, harter und leicht zu zerreibender Octaëder an. Diese Säure giebt mit Kali und Ammoniak neutrale, wenig lösliche Salze; sie giebt mit Silber- und Bleisalzen reichliche weisse Niederschläge.

Sie löst sich nur in sehr geringer Menge in siedendem Wasser und schiesst daraus in sehr feinen Nadeln an. Weingeist löst sie leicht, eben so Aether, letzterer sogar noch mehr.

Schwefelsäure löst sie leicht bei gelinder Wärme und lässt sie beim Erkalten theilweise fallen. Salpetersäure greift sie im Sieden leicht an; schliesslich löst sich Alles und es fallen beim Erkalten schöne gelbe Blätter aus der Flüssigkeit.

Zwei- bis dreimal über mit wenig Baryt gemengten Sand destillirt, zersetzt sie sich vollständig und setzt sich in Chlorophenissäure um.

Die Bichlorsalicylsäure giebt, auf diese Weise erhalten, die folgenden Resultate:

I. 0,414 Grm. gaben 0,080 Wasser und 0,619 Kohlensäure.

II. 0,4065 Grm. derselben Probe gaben 0,563 Chlorsilber, entsprechend 0,138 Chlor oder 34,13 Procent.

III. 0,495 Grm. einer zweiten Probe gaben 0,095 Wasser und 0,740 Kohlensäure.

IV. 0,502 desselben Productes gaben 0,094 Wasser und 0,749 Kohlensäure.

V. 0,510 Grm. desselben Productes gaben 0,710 Chlorsilber, entsprechend 0,175 Chlor oder 34,31 Procent.

VI. 0,585 Grm. einer anderen Probe gaben 0,112 Wasser und 0,582 Kohlensäure.

VII. 0,388 Grm. desselben Productes gaben 0,072 Wasser und 0,582 Kohlensäure.

VIII. 0,522 derselben Probe gaben 0,724 Chlorsilber, welches 0,1785 Chlor enthält oder 34,18 Procent.

se Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	40,77	—	40,77	40,68	—	40,65	40,91	—
Wasserstoff	2,14	—	2,13	2,07	—	2,12	2,00	—
Chlor	—	34,13	—	—	34,31	—	—	34,18
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—

Berechnet.		
C_{14} =	1050,0	40,62
H_8 =	50,0	1,94
Cl_4 =	885,2	34,24
O_6 =	600,0	23,20
	2585,2	100,00.

Das chlorosalicylsaure Kali, erhalten durch Einwirkung v Chlor auf salicylsaures Kali, stellt sich in der Form kleiner wei grauer Krystalle dar. Es löst sich in siedendem Wasser i setzt sich beim Erkalten in Krystallen an; leichter löst es sich weingeistigem Wasser. Aus diesem Salze erhielt ich folge Resultate:

I. 0,798 des bei 100° im leeren Raume getrockneten Sal gaben mir 0,282 schwefelsaures Kali, welches 0,152 Kali o 19,24 Procenten entspricht.

Hieraus findet man für das Atomgewicht der Säure 2476.

II. 0,470 desselben Salzes gaben 0,552 Chlorsilber o 0,136 Chlor = 28,39 Procente.

Die Rechnung giebt:

C_{14} =	1050,0	34,40
H_6 =	37,5	1,23
Cl_4 =	885,2	28,68
O_5 =	500,0	16,43
KO =	590,0	19,26
	3062,7	100,00.

Die braune Flüssigkeit, woraus das bichlorsalicylsaure l durch Filtriren abgeschieden wurde, giebt, wenn man sie lange der fernern Einwirkung von Chlor aussetzt, bis dieses n mehr einwirkt, unter Entfärbung einen röthlichen, dem Antin sulphür ähnlichen Niederschlag. Wäscht man diesen so la mit Wasser, bis er an dieses nichts mehr abgiebt, und nimmt ihn in Weingeist auf, so schiessen daraus beim Abdampfen kl harte, gelb-orangefarbene Prismen an. Diese Krystalle, im le Raume getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Resul

I. 0,360 gaben 0,058 Wasser und 0,583 Kohlensäure.

II. 0,392 desselben Productes gaben 0,548 Chlorsilber (0,135 Chlor = 34,43 Procent.

In Procenten:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,48	—	40,62
Wasserstoff	1,79	—	1,94
Chlor	—	34,43	34,24
Sauerstoff	—	—	23,20
			100,00.

Es besitzt demnach dieser Körper genau die Zusammen- zung der Bichlorsalicylsäure. Die rohe Materie, aus welcher h die Krystalle ausgeschieden haben, hat eine sehr braune rbe, ist leicht schmelzbar und krystallisirt in sehr verwickelten rhältnissen. Bei der Analyse erhielt ich Resultate, welche mit : Formel der Chlorophenissäure übereinstimmen.

Dieses Product unterscheidet sich aber dennoch durch seine genschaften. Bei der trocknen Destillation giebt es eine sehr rkliche Menge reiner Chlorophenissäure mit allen von Lau- nt angegebenen Eigenschaften.

Wir werden nun sogleich sehen, dass Brom bei seiner Ein- rkung auf salicylsaures Kali dieselben Erscheinungen hervor- ingt.

Einwirkung von Brom auf salicylsaures Kali.

Lässt man Brom tropfenweise in eine Lösung von salicylsau- m Kali fallen, so wird es ganz und gar absorbirt und die Tem- ratur steigt dabei merklich. Bald darauf setzt sich ein reich- her Niederschlag ab, und ich erkannte ihn durch die Analyse icht als bibromsalicylsaures Kali. Durch Zersetzung mit Salz- ure erhält man die bromhaltige Säure.

Diese nun, durch gehöriges Auswaschen mit destillirtem Vasser gereinigt, schiesst aus der Lösung in Weingeist in Form rismatischer Krystalle an. Sie sind farblos, kaum in Wasser slich, leicht in Weingeist und noch leichter in Aether.

Sie bildet mit Kali und Ammoniak wenig lösliche Salze und it den Metalloxyden unlösliche.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,564 gaben 0,081 Wasser und 0,583 Kohlensäure.

II. 0,420 desselben Productes gaben 0,535 Bromsilber oder 0,225 Brom = 53,66 Procent.

III. 0,522 gaben 0,070 Wasser und 0,541 Kohlensäure.

Oder in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	28,16	—	28,22	28,4
Wasserstoff	1,59	—	1,49	1,4
Brom	—	53,56	—	53,4
Sauerstoff	—	—	—	16,8
				100,0.

Wenn man die Lösung des salicylsauren Kali's etwas alkalisch macht, und man nun Brom hinzufügt, bis nichts mehr gelöst wird, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Reaction, es entwickelt sich Kohlensäure und es schlägt sich bald eine röthliche Materie, dem Kermes ähnlich, nieder. Diese gut ausgewaschene Substanz löst sich weder in Kali noch Ammoniak, selbst nicht bei Siedehitze. Starker und siedender Weingeist löst nicht mehr, leicht dagegen löst sie sich in Aether.

In verschlossenen Gefässen einer mässigen Hitze ausgesetzt, entwickelt sie dicke Dämpfe, welche sich an den kalten Theilen des Gefässes in Form weisser und zarter Nadeln wie Schimmel ansetzen. Dieses letztere Product hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Bromophenissäure.

Die rothe Materie gab bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.		Ber.
Kohlenstoff	22,19	—	C_{12}	= 22,15
Wasserstoff	0,88	—	H_6	= 0,92
Brom	—	71,80	Br_6	= 72,00
Sauerstoff	—	—	O_2	= 4,93
				100,00.

Demnach besitzt sie dieselbe Zusammensetzung der Bromophenissäure, von welcher sie durch ihre übrigen Eigenschaften ganz verschieden ist.

Ich möchte nun schliesslich noch einen Umstand von grossem Interesse, nämlich die Bildung der Salicylsäure mittelst reinen Indigo's, anführen, indem dieser Rechenschaft von der Entstehung identischer Producte giebt, welche man durch Einwirkung gewisser Reagentien auf Körper aus der Reihe der Indigsäure und der Salicylreihe erhält. Diese Umsetzung erfolgt bei Einfluss festen Kali's bei einer Temperatur, die höher ist als 300°. Der Versuch giebt nicht immer eine gute Ausbeute; unter 8 Versuchen erreichte ich nur dreimal den Zweck. Wenn man den rechten Zeitpunct nicht beobachtet, so wird die Substanz zerstört und man erhält eine braune Masse; setzt man dagegen die Behandlung nicht lange genug fort, so erhält man nur Anthranilsäure.

$$\text{Indigo} = C_{16}H_{10}N_2O_2,$$

oder nach Dumas

$$\begin{array}{l} C_{14}H_{10}O_2 \\ C_2N_2 \end{array}$$

geschrieben, hätte man nach der ersten Einwirkung von Kalihydrat:

$$\begin{array}{lcl} C_{14}H_{10}O_2 + 2H_2O & = & C_{14}H_{10}O_4 + H_4 \\ C_2\ N_2 & & C_2\ N_2 \\ & & \text{Isatin.} \end{array}$$

Man hat ferner:

$$\begin{array}{lcl} C_{14}H_{10}O_4 + 4H_2O & = & C_{14}H_{10}O_4 + C_2O_2 + H_4 \\ C_2\ N_2 & & N_2\ H_4 \\ \text{Isatin.} & & \text{Anthranilsäure.} \end{array}$$

Und indem sich dieses letztere Product zersetzt, so hat man schliesslich:

$$\begin{array}{lcl} C_{14}H_{10}O_4 + 2H_2O & = & C_{14}H_{12}O_6 + N_2H_4 \\ N_2\ H_4 & & \text{Salicylsäure.} \\ \text{Anthranilsäure.} & & \end{array}$$

Dieses Resultat, welches man voraussehen kann, bringt die beiden Reihen organischer Körper, die des Indigo's und die des Salicyls, welche wir jetzt am genauesten kennen, in einen einfachen Zusammenhang.

Um also kurz die Endresultate zusammen zu fassen, so ist die Salicylsäure ein Typus, welcher seinen Wasserstoff gegen einfache Metalle austauscht und somit eine Reihe giebt, worin die Fundamentaleigenschaften beibehalten sind. Unter dem Einfluss der Hitze geben sie dasselbe Product, Phenylhydrat.

Setzt man an die Stelle des Wasserstoffes zusammengesetzte Radicale, wie Methyl, Aethyl u. s. w., so erhält man Producte derselben Ordnung, die sich aber unter Einfluss der Hitze zersetzen, indem sie Verbindungen geben, welche man vom Phenylhydrat abgeleitet betrachten kann, indem man ein Molecül Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt.

Substituirt man Ammonium für Wasserstoff, so erhält man analoge Verbindungen, welche sich aber anders in der Hitze verhalten, indem Sauerstoff derselben die Hälfte des Wasserstoffes am dem Ammonium bindet und als Wasser austritt, wobei Salicylamid übrig bleibt, welches nicht mehr zum Typus des Phenyls gehört.

Substituirt man Chlor oder Brom für Wasserstoff in der Salicylsäure und den daraus abgeleiteten Körpern, so erhält man durch Hitze Producte, welche wiederum dem Typus Phenyl angehören.

Endlich liefert der Indigo, als ein durch seine Zusammensetzung dem Salicylwasserstoff und der Salicylsäure nahestehender Körper, diese letztere Säure bei Einwirkung von Kalihydrat in der Hitze.

Diesen Thatsachen schliessen sich noch einige andere an; so verhält sich die Anissäure, welche eine der Salicylsäure ähnliche Zusammensetzung hat, ganz analog, wie ich dieses nächstens zeigen werde.

XI.

Ueber einige neue Isatinverbindungen.

Von

Laurent.

(*Revue scientif. Septbr.* 1844.)

In einer früheren Abhandlung habe ich die rothen Verbindungen, welche das Isatin mit den Basen eingeht, Isatinsalze genannt. Ich bediente mich des isatinschwefligsauren Kali's, um das Silbersalz darzustellen, dessen Analyse mich veranlasste, die Isatinsalze als Verbindungen des Isatins mit den Metalloxyden Atom zu Atom zu betrachten.

Den Chlorisatinsalzen gab ich dieselbe Formel, wiewohl das Silbersalz mir eine Differenz von 1 bis 2 Proc. zwischen der Rechnung und dem Versuche gegeben hatte.

Ich war neugierig, die Ansicht Gerhardt's zu prüfen; die Zusammensetzung meiner Isatinsalze widerstritt ihr, weil die Reaction zwischen 1 Atom der Säure und 1 Atom Wasser oder Metalloxyd stattfand.

Ich habe nun die Analyse dieser Salze wieder aufgenommen, aber ohne mich zur Darstellung derselben der isatinschwefligen Säure zu bedienen, weil ich fürchtete, dass die Gegenwart der schwefligen Säure Ursache von Verunreinigung sein möchte.

Isatin-Silber.
(*Isatite d'argent.*)

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich Isatin in Weingeist und fügte eine ebenfalls weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, wodurch kein Niederschlag entstand. Hierauf setzte ich eine Lösung von Kali in Weingeist zu dem Gemenge und zwar weniger, als zur vollständigen Fällung des Silbers und des Isatins erfordert wurde. Der hierdurch entstandene gallertartige Niederschlag wurde, nachdem er auf einem Filter ausgewaschen und getrocknet war, zur Silberbestimmung verbrannt.

I. 0,500 gaben 0,212 Silber.
II. 0,500 gaben 0,211 Silber.

Substanz einer zweiten Darstellung gab aus:

III. 0,500 der Verbindung 0,214 Silber.

Diese Zahlen entsprechen der folgenden Formel:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{16}	= 1200				
H_8	= 50				
N_2	= 175				
O_4	= 400				
Ag	= 1351	42,5	42,4	42,2	42,8
	3176.				

Sie giebt die Zusammensetzung des Isatins — 1 Aeq. Wasserstoff + 1 Aeq. Silber. Man erhält dasselbe Salz, wenn man salpetersaures Silber in eine schwach ammoniakalische Lösung von Isatin in Weingeist giesst. Das auf diese Weise erhaltene Salz enthielt 42,2 Procent Silber.

Nimmt man bei den Säuren basisches Wasser an, so würde die Formel des Isatins und seiner Salze sein:

$$C_{16} H_6 N_2 O_3 + H_2 O,$$
$$C_{16} H_6 N_2 O_3 + Ag O.$$

Die Verbindungen des Isatins aber mit Ammoniak, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w. widerstreiten dieser Ansicht. Viel einfacher ist es, anzunehmen, dass das Isatin die Oxyde reducire, und so mit allen Säurehydraten.

Isatinsilber-Ammonium.

(*Isatite d'argentammonium.*)

Man erhält dieses Salz, wenn man in eine frisch bereit überschüssiges Ammoniak enthaltende Lösung von Isatin in W geist eine weingeistige, mit Ammoniak gesättigte Lösung salpetersaurem Silber giesst. Man erhält sogleich einen kry linischen Niederschlag von der Farbe der Weinhefe. Nach Austrocknen besitzt er schwachen Perlmutterglanz. Unter Mikroskope sieht man zackige Flitter.

I. 0,500 des Salzes gaben bei der Verbrennung:
 0,646 Kohlensäure,
 0,120 Wasser.

II. 0,500 hinterliessen beim Glühen:
 0,1985 Silber.

III. 0,500 liessen:
 0,198 Silber.

IV. 1,000 Salz, mit Salzsäure behandelt, die Lösung fi und abgedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, Platinchlorid versetzt, gab einen Niederschlag von Platinsaln welcher 0,360 Platinchlorid enthielt.

Diese Resultate geben folgende Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 1200	35,41	35,41
H_{14}	= 88	2,60	2,66
N_4	= 350	10,32	—
O_4	= 400	11,81	—
Ag	= 1351	39,86	39,70 u. 39,80
	3389	100,00	100,00.

Nach der Formel $C_{16}H_8AgO_4N_2 + H_6N_2$ müssten 10 wichtstheile Salz mit Platinchlorid einen Niederschlag g welcher 36,36 Platin entspräche; der Versuch gab 36,00. kann 3 Formeln annehmen:

1) Isatinsilber mit Ammoniak $= C_{16}N_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H_8}{Ag}O_4 + H_6N_2$

2) Isatinsilber mit Ammonium $= C_{16}N_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{Ag}O_4$

H_8N_2

3) Isatinverbindung mit Silberammonium = $C_{16}N_2H_8O_4$
H_6N_2
Ag.

Ich nehme diesen letztern Ausdruck an nach den Gründen, die ich früher entwickelt habe.

Isatin-Kupferammonium.

(*Isatite de cuprammonium.*)

Giesst man Isatinammonium in die Salzlösungen des Bleies, Eisens und des Kobalts, so erhält man mit Isatin gemengte Niederschläge.

Giesst man Isatinammonium in die Lösung von essigsaurem Kupfer in Ammoniak, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, welcher 28,0 Proc. Kupfer enthält. Behandelt man mit Salzsäure und Platinchlorid, so erhält man einen Niederschlag. Die gefundene Menge des Kupfers stimmt gut mit der Formel:

$$C_{16}N_2H_8O_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cu_2 \end{matrix}\right\} N_2 .$$

Sie erfordert 28,08 Kupfer und stellt die Isatinverbindung dar mit Ammonium, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Kupfer ersetzt sind.

Chlorisatin-Silberammonium.

(*Chlorisatite d'argentammonium.*)

Man stellt dieses Salz wie das vorhergehende dar, indem man salpetersaures Silberammonium in eine Lösung von Chlorisatin und Ammoniak in Weingeist giesst. Man erhält einen weinhefefarbigen Niederschlag, der krystallinisch und unter dem Mikroskope als zackige Flitter erscheint. 0,500 hinterliessen 0,175 Silber beim Verbrennen.

0,500, mit Salzsäure, Weingeist und Platinchlorid behandelt, gaben einen Niederschlag, der 0,155 Platin enthielt.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 1200		
H_{12}	= 75		
Cl_2	= 442		
N_2	= 350		
O_4	= 400		
Ag	= 1350	35,30	35,00
	3817	100,00	100,00.

Berechnetes Platin = 32,
gefundenes — = 31.

Folgende Formel entspricht den Isatinverbind[...]

$$C_{16}\,N_2\,H_6\,O_4 \quad Cl_2 \quad \left.\begin{matrix}H_6\\Ag\end{matrix}\right\} N_2 \Big\}.$$

Salpetersaures Silber und schwach ammonia[...] isatin geben einen hefefarbigen Niederschlag, der [...] nisch, sondern gallertartig ist. Er enthält kein [...] ist dem Isatinsilber durchaus ähnlich.

Bichlorisatinverbindungen.

Wirft man Bichlorisatin auf mit absolutem [...] feuchtetes kaustisches Kali und erwärmt es gelinde[...] eine rothe Lösung, welche sich nach einigen A[...] einen schwarz-violetten Brei, die Verbindung des Bi[...] Kali, verwandelt. Sie giebt mit Silbersalzen ein[...] Niederschlag.

Bibromisatinverbindungen.

Das Kalisalz kann man in fester Form erhalte[...] lisirt in schwarzen Flittern, die im durchfallenden [...] scheinen. Man erhält dasselbe, wenn man Bibr[...] solutem Weingeist schwach erwärmt und eine eb[...] Lösung von Kali in Weingeist dazu giesst. Es [...] gleich ein krystallinischer Brei des Bibromisatin-K[...]

Isatinschwefligsaure Verbindungen.

Zum Studium dieser Verbindungen veranlasst[...] Wöhler bei der Opiansäure aufgefundenen Verh[...]

Nach meinen Untersuchungen der isatinschwe[...] kann die hypothetisch freie isatinschweflige Säure [...] den als Isatinsäure, worin 2 Atome Wasser durch [...] Säure vertreten sind. Nach der Ansicht Gerhar[...] annehmen, dass das isatinschwefligsaure Kali, we[...] sirt habe, noch ein Atom Wasser enthalte. Um [...] tigen, trocknete ich bei einer Temperatur über [...]

0 krystallisirtes isatinschwefligsaures Kali gaben
verlust von 0,119. Bei weiter erhöhter Temperatur
icht lange constant. Bei bis zu anfangender Zer-
igerter Temperatur war der Totalverlust 0,150,
hatte sich schon etwas gebräunt, und unter der
r Geruch der schwefligen Säure wahrnehmbar.

Wasserverlust entspricht der Formel:

$KO_5, 2 SO_2 + 4 Aq.$ { berechnet 12,20 / gefunden 11,90.

und Totalverlust:

$KO_4, 2 SO_2 + 5 Aq.$ { berechnet 15,20 / gefunden 15,00.

ust ist, wie man sieht, derselbe, welchen ich in
beit gefunden hatte.

e Wasseratom ist demnach fester gebunden; es
l ohne anfangende Zersetzung des Salzes ausge-

r zur Kohlenstoffbestimmung angestellte Ana-
ewiss mit einem Salze vorgenommen, welches
Wasser enthielt; denn ich unterwarf sicherlich
alyse, welches durch Austrocknen bereits braun

an voraussetze, dass die Analyse mit folgendem
$KO_5, 2 SO_2$ gemacht sei, so hat man in 100

	Berechnet.	Gefunden.
C =	37,18	36,48
H =	1,93	2,00.

5 At. Wasser gab mir 21,4 schweflige Säure,
ordert 21,7.

meine Hypothese zur Gewissheit zu kommen,
schweflige Säure von Neuem. Ich wandte das
mit 5 At. Wasser an, löste es in sehr viel Was-
zur Umwandlung derselben in Schwefelsäure,

r 0,784 schwefelsauren Baryt oder 21,56 Proc.

Die Summe meiner Analysen lässt für die Wahl der Formeln eine Ungewissheit unter den beiden folgenden.

Das trockene Salz ist entweder:

$C_{16} N_2 H_{10} KO_5, 2 SO_2$ oder $C_{16} N_2 H_8 KO_4, 2 SO_2$.

Da ich nun annehmen kann, dass ich zur Analyse kein bräunlich gewordenes oder kein Salz, welches 15,00 Wasser verloren hatte, angewandt habe, so gebe ich, da ohnehin die Bestimmung der schwefligen Säure genauer ausfallen musste als die der übrigen Elemente, folgende Uebersicht für die isatinsauren Salze, indem ich die letztere Formel vorziehe:

Isatin	$= C_{16} N_2 H_{10} O_4$,
Salze	$= C_{16} N_2 H_8 MO_4$.
Isatinsäure	$= C_{16} N_2 H_{10} O_4, 2 H_2 O$,
Salze	$= C_{16} N_2 H_8 MO_4, 2 H_2 O$.
Isatinschweflige Säure	$= C_{16} N_2 H_{10} O_4, 2 SO_2$,
Salze	$= C_{16} N_2 H_8 MO_4, 2 SO_2$.

Imasatinsalze.

(*Sels imasatinés.*)

In meiner Abhandlung über das Isatin habe ich den Weg, das Imasatin darzustellen, und einige seiner Eigenschaften angegeben. Ich werde Einiges über seine Reindarstellung und sein Atom hinzufügen.

Man kann es nämlich, gegen meine frühern Angaben, krystallisirt und mehr gelb als grau auf folgende Weise erhalten:

Man löst es in Kali, fügt Wasser hinzu und lässt sieden. Hierauf versetzt man mit Salmiak, wodurch man sogleich einen weissen gallertartigen, in Weingeist löslichen Niederschlag erhält. Lässt man den Niederschlag in der Flüssigkeit sieden, so wird er körnig, schwer und unlöslich in Weingeist. Man giesst daher die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, übergiesst denselben mit Weingeist und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Imasatin in kurzen Prismen krystallisirt aus, die nun in Weingeist fast unlöslich sind.

Eine Lösung von Imasatin in Kali gab mir mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, welcher 39 bis 40,5 Procent Silber enthielt.

Das Imasatin ist in dem Augenblicke, wo es aus der Kalilösung gefällt wird, in Ammoniak löslich. Getrocknet oder kry-

stallisirt, ist es darin unlöslich. Frisch gefälltes Imasatin in weingeistigem Ammoniak gelöst, mit salpetersaurem Silber versetzt, gab mir einen weisslichen Niederschlag, welcher mir einmal 28, ein anderes Mal 25,5 Proc. Silber gab. Derselbe mit Salzsäure, Weingeist und Platinchlorid behandelt, gab im Niederschlage 12 Proc. Platin.

Die Zusammensetzung des ersten Niederschlages schwankt zwischen den beiden Formeln:

Berechnet.

$C_{16} N_2 H_{10} O_3 Im + Ag O$ — Ag = 41,1

Imasatin

$C_{16} N_2 H_{10} O_3 Im + Ag O + H_2 O$ — Ag = 39,7.

Die des zweiten Niederschlages dagegen lässt sich ausdrücken durch:

Berechnet.

$C_{16} N_2 H_9 O_3 Im + H_3 N$
$Ag_{0,5}$ — Ag = 26,2,

oder durch:

$$C_{32} N_2 O_6 Im_2 H_{18} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Ag \end{matrix} N_2 \right\}.$$

Aber die gefundene Silbermenge ist im Mittel zu gering.

Bibromisatinsalze.

Eine Lösung von Bibromisatin in Kali mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber behandelt, giebt einen Niederschlag, welcher Ammoniak und 24 Proc. Silber enthält. Hieraus könnte man folgende Formel ableiten:

$$C_{16} N_2 Br_4 O_3 Im H_4 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Ag \end{matrix} N_2 \right\},$$

welche das Bibromisatin darstellt — 1 Aeq. Wasserstoff + 1 Aeq. Silberammonium. Sie fordert 25 Proc. Silber.

Genauere Resultate konnte ich nicht erhalten.

Isamsäure.

(*Acide isamique. Ac. imasatique ou rubindénique.*)

Meine erste Darstellung dieser Säure war mit so grossen Schwierigkeiten verbunden, dass ich keine genügende Analyse und keine Atomgewichtsbestimmung vornehmen konnte.

Der folgende Vorgang, der sich zugleich auf eine sehr merkwürdige Reaction des Isatinsäure-Ammoniums stützt, liefert diese Säure leicht als einen der schönsten Körper, welchen die Chemie aufzuweisen hat.

Man löst eine gewogene Menge Isatin in Kali bis zur Sättigung. Man verdampft zur Trockne und zieht die Isatinverbindung mit Weingeist aus. Man bereitet ferner eine sehr concentrirte heisse Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche man mit voriger Flüssigkeit so mischt, dass auf 1 Atom Isatin mehr als 1 At. schwefelsaures Ammoniak kommt, und filtrirt vom schwefelsauren Kali ab. Verdampft man nun bis zur Sirupsconsistenz das isatinsaure Ammoniak, so verwandelt sich dasselbe in isamsaures Ammoniak. Dieses sirupförmige Salz nimmt man in siedendem Weingeist auf, filtrirt, wenn es nöthig ist, von schwefelsaurem Salze oder Amasatin ab. Giesst man nun in diese heisse weingeistige Lösung Salzsäure, die indessen nicht überschüssig sein darf, so bleibt die Säure in Auflösung, scheidet sich aber beim Erkalten in prächtigen, dem Quecksilberjodid ähnlichen Flittern ab.

Würde man zu viel Salzsäure anwenden oder zu stark erhitzen, oder hätte man das isatinsaure Ammoniak nicht genug abgedampft, so könnte die niedergeschlagene Säure ein wenig Isatin beigemischt enthalten. Die Gegenwart desselben könnte man leicht entdecken, wenn man auf einen Theil der Säure sehr verdünntes Ammoniak giesst, welches die Säure mit Zurücklassung des Isatins auflösen würde.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes dieser Säure verwarf ich die Anwendung des Silbersalzes und des Bleisalzes, weil ich keine übereinstimmenden Resultate durch dieselben erhielt. Ich habe darauf das Barytsalz angewandt, welches ich durch Sättigung der Säure mit Baryt und Abdampfen als ein gelbes Salz krystallisirt erhielt.

0,500 Salz hinterliessen beim Glühen:

0,135 kohlensauren Baryt, entsprechend
0,1044 Baryt.

Diese Zahlen geben als Atomgewicht die folgende Zahl:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400		
H_{24}	= 150		
N_6	= 525		
O_7	= 700		
BaO	= 956	20,2	20,8
	4731	100,0	100,0.

Der Ueberschuss an Baryt kann leicht durch einen Rückhalt n isatinsaurem herbeigeführt sein, indem das Isatin die doppelte lenge Baryt bindet.

Die Formel der Isamsäure ist deshalb:

$$C_{32} H_{26} N_6 O_8 = 2 C_{16} H_{10} N_2 O_4 + H_6 N_2$$

nd giebt die Elemente von 2 Aeq. Isatin + 1 Aeq. Ammoniak.

Diese Bildungsweise ist leicht zu erklären:

2 Aeq. isatinsaures Ammoniak	=	$C_{32} N_4 H_{24} O_{12} (H_8 N_2) (H_8 N_2)$
– 4 Aeq. Wasser	=	$H_4 \; O_4 \; H_4$
Aeq. isamsaures Salz	=	$C_{32} N_4 H_{20} O_8 \; (H_4 N_2) (H_8 N_2)$,

'onach also nach dem Zusammentreten von 2 Aequival. isatinurem Ammoniak sich 4 Aeq. Wasser ausscheiden.

Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das Isatinmmonium.

Diese Säure krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen afeln, deren Winkel, unter dem Mikroskope gemessen, ungeihr 110° betragen.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure löst sie sich und nimmt eine hön violette Farbe an. Mit verdünnten Säuren gekocht, verandelt sie sich in Isatin und Ammoniak. Dieses ist der Grund, eshalb man bei der Darstellung dieser Säure ihr Ammoniaksalz icht durch einen Ueberschuss an Säure und bei zu hoher Tempetur zersetzen darf.

Das isamsaure Kali wird durch Siedehitze nicht zersetzt.

Das Ammoniaksalz kann man in kleinen Nadeln oder in miroskopischen, sehr spitzen Rhomboëdern erhalten. Trocknet an dieses Salz zu stark, so verliert es 2 At. Wasser und verwanelt sich in Amasatin, welches die Amidverbindung der Isamäure ist.

Nach diesem Vorgange kann man leicht diese Amidverbindung erhalten, während ich dieselbe bei meiner früheren Arbeit nur einmal erhielt, als ich flüssiges Ammoniak auf Isatin hatte einwirken und zufällig zu weit hatte eintrocknen lassen, was sich nun hiernach leicht erklärt.

Die Erklärung des Vorganges hierbei ist folgende:

1 Aeq. Isamsäure-Ammonium	=	$C_{32}N_4H_{20}O_8\,(H_4N_2)\,(H_8N_2)$
— 2 Wasser	=	$O_2 \qquad H_4$
		$C_{32}N_4H_{20}O_6\,(H_4N_2)\,(H_4N_2)$.

Hiernach könnte man das Isamid betrachten als Isatin, worin 1 At. Sauerstoff ersetzt ist durch 1 At. Amid. Allein dieser Ausdruck ist nicht gut, weil das Isamid mehr Kohle enthält als das Isatin.

Beim ersten Anblick scheint das Isamid in Wasser und Weingeist unlöslich zu sein. Bei Siedehitze indessen löst und verwandelt es sich in Isamsäure-Ammonium. Ein kleiner Theil zersetzt sich dabei in Ammoniak und Isatin und nicht in Isamsäure, wie ich früher angegeben habe.

Concentrirte Salzsäure färbt sie violett, in der Kälte bildet sie verdünnte Isamsäure, in der Hitze Isatin.

Chlorisamsäure.
(*Acide chlorisamique.*)

Versuche, diese Säure durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorisatin zu erhalten, blieben zweifelhaft. Leichter erhielt ich sie durch folgendes Verfahren, auf welches mich die Darstellung der Isamsäure führte.

Ich stellte chlorisatinsaures Ammoniak dar durch Wechselzersetzung von in Weingeist gelöstem chlorisatinsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak, trennte von schwefelsaurem Kali durch Filtriren und dampfte bis zur Teigconsistenz ab. Wasser hinterliess mir beim Auflösen eine neue gelbe Substanz, welche ich weiter unten Chlorisamid genannt habe. Mit Hülfe dieser Amidverbindung habe ich die Säure dargestellt. Ich behandelte sie nämlich mit sehr verdünntem Kali, zersetzte diese Lösung mit nicht überschüssiger verdünnter Salzsäure. Ich erhielt sogleich einen flockigen ziegelrothen Niederschlag, welcher, auf einem

Filter gesammelt, durch Auswaschen lebhaft roth wurde. Hierauf löste ich ihn in heissem Weingeist und liess krystallisiren.

Diese Säure ist der Isamsäure durchaus ähnlich; sie ist lebhaft roth, krystallinisch, unter dem Mikroskope stellt sie sechsseitige Plättchen dar, die von einem Rhombus abzuleiten sind, dessen Winkel 110° betragen. Sie ist in Weingeist und Aether mehr löslich als die Isamsäure. Die Lösungen ihrer Salze sind gelb. Durch Destillation zersetzt sie sich. Die concentrirten Säuren lösen sie und färben sich violett. Bei Siedehitze verwandelt sie sich in Chlorisatin und Ammoniak. Das Ammoniaksalz fällt die Silbersalze gelb.

Die Analyse der Säure gab:

0,300 gaben:
0,550 Kohlensäure,
0,080 Wasser.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400	50,55	50,00
H_{22}	= 137	2,90	2,96
Cl_4	= 885	18,65	
N_6	= 525	11,05	
O_8	= 800	16,85	
	4747	100,00.	

Diese Formel giebt 2 Aeq. Chlorisatin + 1 Aeq. Ammoniak, oder Isamsäure — 2 Aeq. Wasserstoff + 2 Aeq. Chlor.

Chlorisamid.

Diese Verbindung entsteht immer, wenn man die Lösung des chlorisatinsauren oder chlorisamsauren Ammoniaks verdampft; beides Salze, welche trocken nicht existiren, oder die man durch Einkochen nicht ohne Zersetzung erhalten kann.

Dieser Körper ist gelb und pulverförmig, unlöslich in heissem Wasser wie das Isamid, ziemlich löslich in Weingeist. Die concentrirten Säuren lösen ihn und färben sich violett. Die verdünnten Säuren verwandeln ihn in der Kälte in Chlorisamsäure, in der Hitze in Chlorisatin.

0,300, durch Hitze zersetzt, nachher mit salpetersaurem Silber behandelt, gaben 0,220 Chlorid.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400	50,70	
H_{24}	= 150	3,15	
N_8	= 700	14,80	
O_6	= 600	12,65	
Cl_4	= 885	18,70	18,08
	4735	100,00.	

Weiter habe ich die Analyse nicht getrieben, indem die Analogie dieses Körpers mit dem Isamid keine andere Formel zulässt. Die aufgestellte giebt: 2 At. Chlorisatin, worin 2 At. Sauerstoff durch 2 At. Amid ersetzt sind, oder 2 chlorisatinsaures Ammoniak — 6 At. Wasser, oder endlich 1 At. chlorisamsaures Ammoniak — 2 At. Wasser.

Bichlorisamsäure und *Bichlorisamid.*

(*Acide bichlorisamique et bichlorisamide.*)

Wenn man bichlorisatinsaures Kali, in Weingeist gelöst, mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt und die Lösung verdampft, so erhält man ein gelbes Pulver, welches das Bichlorisamid ist. Es löst sich in siedendem Weingeist, verwandelt sich dabei aber in bichlorisamsaures Ammoniak; denn wenn man Wasser in diese Lösung giesst, so erhält man keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber fällt diese Flüssigkeit gelb flockig; dieser Niederschlag durch concentrirte Salzsäure zersetzt, färbt sich stark violett und hinterlässt 26 Proc. des Salzes an Chlorsilber.

Die Rechnung erfordert:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400		
H_{16}	= 100		
Cl_6	= 1326		
N_6	= 525		
O_6	= 600		
Cl_2Ag	= 1792	26,6	26,6
	6743.		

Das Bichlorisamid löst sich, mit concentrirten Säuren behandelt, indem es eine violette Farbe annimmt.

Indelibrom.

Diese Verbinduug entsteht unter lebhaftem Aufbrausen, wenn man Brom auf Isamsäure giesst; es entwickelt sich Hydrobromsäure und es bleibt ein Product, dem man den Ueberschuss von Brom durch Weingeist oder Aether entzieht; hierauf lässt man ihn mit Weingeist sieden und sammelt ihn auf einem Filter.

Es ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, fast unlöslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei sehr hoher Temperatur und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. In einem Rohr erhitzt, sublimirt es, zersetzt sich aber grösstentheils. Weingeistiges Ammoniak oder Kali haben keine Reaction auf diesen Körper, selbst nicht bei Siedehitze. Es ist die einzige Isatinverbindung, auf welche Kali keine Wirkung hat.

Die Analyse gab:

0,218 gaben:	0,278 gaben Stickstoff:
0,287 Kohlensäure,	20 Cb.C. bei 5° und 0,708 M. =
0,029 Wasser.	19 Cb.C. bei 0° und 0,760 M.,

welches in 100 Theilen beträgt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400	35,50	35,15
H_{16}	= 100	1,48	1,47
N_6	= 530	7,90	8,40
O_8	= 800	11,82	
Br_8	= 2935	43,30	
	6765	100,00.	

Diese Formel giebt die Zusammensetzung der Isamsäure — 10 At. Wasserstoff + 6 At. Brom. Eben so wie diese Substitution nicht äquivalent ist, so findet auch kein Zusammenhang statt zwischen dieser Säure und dem Indelibrom.

Wirkung von Ammoniak auf Isatin.

Lässt man wasserfreies oder wässeriges Ammoniak auf eine wässerige oder weingeistige Lösung von Isatin wirken, so erhält man eine Anzahl neuer Verbindungen, unter welchen die folgenden schon beschrieben sind:

Isatin-Ammonium,
Imésatin,
Imasatin,
Isamsäure-Ammonium,
Isamid,
Isatinsäure-Ammonium.

Bei der Wiederaufnahme dieses Gegenstandes fand ich so grosse Schwierigkeiten, um die Körper zu trennen und rein darzustellen, dass es mir selbst kaum möglich war, zur Analyse genügende Quantitäten darzustellen. Ich übergehe daher die Beschreibung meines Verfahrens und gebe nur allgemein den Weg an, auf welchem Andere, die sich damit beschäftigen wollen, bessere Methoden und wahrscheinlich noch neue Körper finden mögen.

Man übergiesst Isatin mit so wenig Weingeist, dass dieser selbst bei Siedehitze zur Lösung ungenügend sein würde, erwärmt das Gefäss mit dem Gemenge und leitet wasserfreies Ammoniak hindurch, bis Alles gelöst ist.

Hieraus setzen sich später verschiedene gelbe, rothe, krystallinische, pulverförmige und harzartige Körper ab. Sowie sich nun der Reihe nach gleichartige Niederschläge gebildet haben, giesst man die Flüssigkeit ab, lässt sie weiter freiwillig verdunsten, trennt von Neuem von dem entstandenen Absatze u. s. fort. Die verschiedenen Absätze sind nur theilweise in Weingeist löslich; man wendet heissen Weingeist an, trennt vom Rückstande durch Filtriren und verdampft den Weingeist weiter u. s. w.

Isatimid.

Diesen Körper erhält man, wenn man mit absolutem oder gewöhnlichem Weingeist befeuchtetes Isatin einem Strome von wasserfreiem Ammoniak aussetzt. Wendet man absoluten Weingeist an, so ist die erste Verbindung, welche krystallisirt, Imésatin. Man erkennt sie leicht aus der Krystallform, Prismen mit quadratischer oder rectangulärer Basis. Die abgegossene Flüssigkeit lässt noch das Isatimid als glänzendes Krystallpulver absetzen.

Wendet man gewöhnlichen Weingeist an, so setzt sich das Isatimid zuerst ab. Es ist häufig mit einer rothbraunen Materie

amorphen Körnern von Imasatin gemengt. Zur Reinigung ervon behandelt man mit heissem Weingeist, dem man eine osse Menge Ammoniak beigemischt hat. Das Isatimid löst ch, während das Imasatin zurückbleibt und die rothen Körner rstört werden, indem sie sich wahrscheinlich in Imasatin unwanln. Man giesst die Lösung ab oder filtrirt sie; sie giebt bei ngsamem Abdampfen Krystalle von Isatimid. Dieser Körper ist elb und krystallisirt in mikroskopischen, vierseitigen schiefen afeln. Er ist in Wasser unlöslich. Siedender Weingeist und ether lösen kaum etwas, ammoniakalischer Weingeist löst ihn ichlich.

Kali löst das Isatimid unter gelber Färbung und Ammoniakntwickelung. Bei Neutralisation dieser Lösung durch Salzsäure rhält man einen gelben voluminösen, in Weingeist löslichen Nieerschlag, welcher sich aus dieser Lösung beim Verdampfen als satin und ein in rundlichen Krystallen sich ausscheidender Körper bsetzt.

Salzsäure, mit Weingeist vermischt, löst es bei Siedehitze; die lüssigkeit giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinlmiak; die darüber stehende Flüssigkeit enthält Isatin, eine laue und eine harzartige Materie.

Beim Schmelzen wird es zersetzt. Die Analyse gab:

I. 0,300 gaben:
0,720 Kohlensäure,
0,110 Wasser.

II. 0,300 gaben:
0,722 Kohlensäure,
0,112 Wasser.

III. 0,250 gaben 35 Cb.C. Stickstoff bei 0,776 M. und 11°, welches in 100 Theilen beträgt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{48}	= 3600,0	65,61	65,6
H_{34}	= 212,5	3,87	4,1
N_{10}	= 875,0	16,06	16,1
O_{8}	= 800,0	14,46	14,2
	5487,5	100,00	100,0.

Diese Verbindung kann man betrachten als 3 Atome Isatin — 4 At. Sauerstoff + 4 At. Imid, und die folgende Gleichung stellt ihre Bildungsweise dar:

$$C_{48} N_6 H_{30} O_{12} + H_{12} N_4 = C_{48} N_{10} H_{34} O_8 + H_8 O_4.$$

Mit Salzsäure, Weingeist und Platinchlorid behandelt, erhält man einen Niederschlag von Platinsalmiak, welcher den vierten Theil von dem des angewandten Ammoniaks beträgt.

Isatilim.

Lässt man die Flüssigkeit, aus welcher sich das Isatimid abgesetzt hat, noch weiter verdampfen, so setzt sich häufig noch eine Quantität desselben ab, gemengt mit einer grösseren Portion jener rothbraunen Körner und Imésatin. Es gelang mir nicht, diese Körner rein darzustellen. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit und sehr langsamem Verdampfen im Sandbade tritt ein Moment ein, wo sich die Flüssigkeit mit einer gelben flockigen, sehr leichten Materie erfüllt. Man unterbricht das Abdampfen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit wenig Weingeist und löst ihn von Neuem in derselben zum Sieden erhitzten Flüssigkeit, aus welcher er sich beim Erkalten ausscheidet. Er erscheint so als gelbe Flocken nicht krystallinisch.

Dieser Körper unterscheidet sich vom Isamid, welches sich mitunter bei zu weitem Abdampfen bildet, auf folgende Weise:

Concentrirte Salzsäure färbt ihn nicht violett; fügt man hierzu ein wenig Weingeist, so löst er sich; beim Verdampfen der gelben Lösung setzt sich kein Isatin ab.

Kali löst ihn leicht, beim Zusatz einer Säure setzt sich eine gelbliche flockige Materie ohne Isatin ab. Mit Silberlösung erhält man aus der weingeistigen Lösung einen gelbrothen, sehr blassen Niederschlag.

Die Analyse gab:

0,230 gaben:
0,551 Kohlensäure,
0,078 Wasser.

0,200 gaben 25,5 Cb.C. Stickstoff bei 0,754 M. und 21°.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{48}	= 3600	65,55	65,33
H_{32}	= 200	3,64	3,76
N_8	= 700	12,71	13,00
O_{10}	= 1000	18,10	17,91
	5500	100,00	100,00.

Diese Formel giebt 3 At. Isatin an, worin 2 At. Sauerstoff ırch 2 At. Imid vertreten sind.

$$C_{48} H_{30} N_6 O_{12} + H_6 N_2 = C_{48} H_{32} N_8 O_{10} + H_4 O_2.$$

Amisatim.

Statt die alkoholische Mutterlauge nach der Trennung von r vorigen Verbindung weiter einzudampfen, habe ich sie mit issem Wasser vermischt, welches einen reichlichen, weissen rzartigen Niederschlag hervorbrachte. Die Lösung filtrirt und gedampft, gab einen orangerothen krystallinischen Absatz. m diesen rein zu erhalten, liess ich ihn mit Weingeist, welchem ne geringe Menge Kali zugefügt war, sieden. Die so erhalte Lösung habe ich in der Wärme mit ein wenig Salzsäure sättigt und hierauf beim Erkalten feine, kurze Krystalle on Amisatim erhalten, die mit Weingeist gewaschen wurden. ie Krystalle sind in Wasser völlig und in Weingeist fast unslich.

Bei der so eben angegebenen Reinigungsmethode erhielt ich dessen bei einer zweiten Darstellung nur gelbe Flocken, als ich as Kali mit Säure sättigte.

Vermuthlich hatte ich die Flüssigkeit in diesem Falle zu nge sieden lassen, während ich sie im ersteren nur kurze Zeit d das Kali in sehr geringer Menge einwirken liess.

Ich erhielt überhaupt zu wenig von dieser Substanz, um die igenschaften dieser Säure genauer untersuchen zu können. Sie rystallisirt zwar in orangerothen Nadeln, aber man kann sie, reil sie mikroskopisch und in Weingeist unlöslich sind, nicht mit satin verwechseln. Meine Analyse genügt nicht, indessen ist lgende Formel die einzige, die mit ihr und der Darstellung in inklang zu bringen ist.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{48} =	63,12	62,60
H_{39} =	4,26	4,05
N_{11} =	16,80	16,80
O_9 =	15,82	16,55
	100,00	100,00.

Sie stellt 3 At. Isatin dar, worin 3 At. Sauerstoff vertreten sind durch 2 At. Amid und 1 At. Imid. Setzt man das Abdampfen der Flüssigkeit, woraus sich die vorige Verbindung ausgeschieden hat, noch weiter fort, so erhält man noch gelbe Stoffe und isamsaures Ammoniak nebst Isamid.

Vergleicht man die Methoden der Darstellung sämmtlicher Verbindungen mit ihren Eigenschaften, so sieht man leicht, dass sie nicht direct durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entstehen; denn grösstentheils sind sie in Weingeist unlöslich. Es musste anfangs ein sehr leicht in Weingeist löslicher Körper entstehen, welcher durch Abdampfen oder Siedehitze allmählig in diese verschiedenen Producte übergeführt wurde.

Man könnte vermuthen, dass es das Imésatin sei, welches, sein Imid allmählig gegen Sauerstoff austauschend, diese Producte bedinge; aber ich habe weiter keine Thatsache für diese Hypothese. Nehmen wir 3 At. Isatin und stellen wir sie dar durch $I + O_6$, so haben wir folgende Reihe:

Imésatin $= I + Im_6$,

Isatinid $= I + \left\{\begin{matrix} Im_4 \\ O_2 \end{matrix}\right\}$,

Imasatin $= I + \left\{\begin{matrix} Im_3 \\ O_3 \end{matrix}\right\}$,

Isatilimid $= I + \left\{\begin{matrix} Im_2 \\ O_4 \end{matrix}\right\}$,

Isamid $= I + \left\{\begin{matrix} Ad_3 \\ O_3 \end{matrix}\right\}$,

Amisatim $= I + \left\{\begin{matrix} Ad_2 \\ O_3 \\ Im \end{matrix}\right\}$,

Isatin $= I + O_6$.

Man kann das Imésatin stets sicher und leicht darstellen, wenn man einen Strom Ammoniakgas in Aether leitet, welcher

gepulvertes Isatin suspendirt enthält und welchen man anfänglich ein wenig erwärmt. Beim Verdampfen setzen sich Krystalle von Imésatin ab.

Bibromcarmindin.

(*Carmindine bibromée.*)

Mit diesem Namen bezeichne ich eine bromhaltige Isatinverbindung, die schönste der ganzen Reihe. Man kann sie zwar leicht, aber nicht mit völliger Sicherheit in Menge gewinnen. Meistens gelingt sie auf folgende Weise:

Man giesst in einen Kolben Bibromisatin, Weingeist und ein wenig Ammoniak; man erwärmt das Ganze sehr gelinde auf einem Sandbade.

Das Bibromisatin löst sich bald und nach 10—15 Minuten wird die gelbe Lösung nach und nach rosenroth. Zu derselben Zeit setzt sich meistens Bibrom-Imasatin (*Bromimasatinèse*) ab. Sobald die rosenrothe Farbe sehr intensiv geworden ist, giesst man ab oder filtrirt, verdünnt hierauf das Filtrat mit Wasser, wodurch sich ein carminrother Niederschlag bildet, welchen man auf ein Filter bringt.

Man könnte, um das langwierige Filtriren zu umgehen, das Ammoniak mit einer Säure sättigen, es würde sich ein rosenrother Niederschlag bilden, den man schnell abfiltriren könnte, welcher indessen einen anderen gelben Körper beigemengt enthalten würde, den man aber ohne Zweifel leicht mittelst Aether trennen könnte.

Da der rosenfarbene Niederschlag in Weingeist löslich ist, so habe ich alle Producte verschiedener Darstellungen zusammen mit Weingeist ausgekocht. Es scheint indessen leider, dass dieser Körper in siedendem Weingeist sich zersetzt und sich allmählig in Bibrom-Imésatin umsetzt. So verlor ich wenigstens die Producte wiederholter Darstellungen.

Eine geringe Menge reinigte ich durch Auflösen in Aether und Filtriren, das Filtrat liess ich in ein Gemenge von Weingeist und Wasser fallen. Der Aether hinterliess nach dem Verdampfen einen Absatz der neuen Verbindung in der Form eines dunkel rosenrothen Niederschlages, dem schönsten Carmin ähnlich. Ich nenne ihn *Carmindine bibromée*.

Dieser Körper ist sehr löslich in Aether, weit weniger in Weingeist. Diese Lösungen sind rosenroth.

Er ist unlöslich in Kali und Ammoniak, indessen scheint er bei ihrer Gegenwart leichter in Weingeist löslich zu sein.

Erhitzt man ihn mit einer concentrirten Kalilösung, so begiebt er sich geschmolzen an die Oberfläche, ohne sich zu verändern.

Mit einer weingeistigen Kalilösung erhitzt, wird die Lösung bald gelb. Säuren geben nur einen gelben, in Aether löslichen Niederschlag. Es ist schwer, aus folgender Analyse eine Formel zu bilden, die der Darstellung entspricht.

Kohlenstoff	32,10
Wasserstoff	1,65
Stickstoff	8,20.

Folgende Formel erforderte weniger Wasserstoff:

$$
\begin{aligned}
C_{32} &= 31,9 \\
H_{15} &= 1,24 \\
N_7 &= 8,10 \\
O_5 & \\
Br_8 &
\end{aligned}
$$

Sie würde 2 Aequival. Bibromisatin darstellen, worin 3 Aeq. Sauerstoff durch 3 Aeq. Imid vertreten sind. Das Ammoniak durch Wasser vertreten, könnte sie Bibromimasatin geben.

Man *kann* das Carmindin noch erhalten, wenn man bibromisatinsaures Ammoniak sehr stark trocknet. Indem man den Rückstand in Aether aufnimmt, löst sich das Carmindin.

XII.
Ueber die Milchsäure.

Von

J. Pelouze.

(*Annal. de Chim. et de Phys.* 3. *Série. Mars* 1845. *Tom. XIII.*)

Die vorliegende Arbeit möge als Fortsetzung derjenigen, welche Gay-Lussac und ich 1833 unternommen haben, betrachtet werden. Die Kenntniss dieser Säure ist seit jener

Zeit allerdings durch eine Menge von Beobachtungen bereichert, aber alle Arbeiten waren vorzugsweise auf ihren natürlichen Zustand und auf die Art, sie künstlich hervorzubringen, gerichtet. Das Studium ihrer chemischen Eigenschaften war dagegen bisher vernachlässigt, und Alles, was wir darüber wissen, kann unseren Kenntnissen über viele andere und bei weitem nicht so wichtige organische Körper nicht an die Seite gestellt werden. Sie ist eine der verbreitetsten Substanzen in der Thier- und Pflanzenwelt und scheint hier oft eine wichtige Rolle zu spielen; sie existirt natürlich in der Milch und bildet sich beim Sauerwerden derselben, und die Herren Bernard und Barreswill haben vor Kurzem ihre Existenz im Magensafte nachgewiesen.

Es geht ferner aus einigen noch nicht bekannt gemachten Beobachtungen von Hrn. Gobley hervor, dass sie sich im freien Zustande im Eigelb befindet.

Man trifft sie in allen Pflanzensäften an, deren Gährung nicht recht vor sich gegangen ist, in den verdorbenen und gegohrenen Mehlarten aller Cerealien, der abgesetzten Lohbrühe, im Sauerwasser der Stärkefabricanten u. s. w. Sie bildet sich in reichlicher Menge, wenn irgend eine Art von Zucker bei einer Temperatur von 20—30° mit einem kohlensauren Alkali oder einer kohlensauren Erde und Ferment, besonders wenn sie mit Käsestoff in Berührung kommt.

Die Buttersäure-Gährung, welche der Milchsäure-Gährung der Zuckerarten, des Gummi's und der Stärke unmittelbar folgt, hat das Interesse für die Milchsäure unter dem doppelten Gesichtspuncte der Chemie und der Physiologie noch erhöht.

Die Milchsäure ist eine farblose Flüssigkeit, in allen Verhältnissen in Wasser und Weingeist löslich, von rein saurem und kaum erträglich starkem und beissendem Geschmack. Ihre Zusammensetzung, welche sehr einfach ist, wurde zu derselben Zeit, einerseits von Mitscherlich und Liebig, andererseits von Gay-Lussac und mir ausgemittelt. Ihre Formel ist: $C_6H_6O_6 = C_6H_5O_5 + HO$, und drückt eine Säure mit 1 Atom basischem Wasser aus, wobei $C = 75$, $H = 12,5$ und $O = 100$ gesetzt sind.

Die Einwirkung der Wärme auf die Milchsäure ist sehr merkwürdig.

Bei einer Temperatur in der Nähe von 130°, die man aber auch ohne Nachtheil noch erhöhen kann, lässt sie eine Flüssigkeit überdestilliren, welche nichts als Wasser mit ein wenig Milchsäure ist. Wenn sich späterhin kein Wasser mehr entwickelt, so ist die Operation beendigt, der Rückstand nimmt eine Art gelblicher Farbe an; sie ist fest geworden, leicht schmelzbar und sehr bitter, in Wasser fast unlöslich, sehr löslich dagegen in Weingeist und Aether. Schliesslich entwickelt sich dann auch keine Spur mehr von irgend einem Gase und die ganze Reaction besteht einfacher Weise in dem Wasserverlust der Säure.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des festen Rückstandes lassen keinen Zweifel über die Natur dieser Säure übrig. Sie ist in diesem Zustande die wasserfreie Säure, so wie sie in den Salzen existirt. Sie besteht in der That aus 6 At. Kohlenstoff, 5 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff. Nach längerem Kochen mit Wasser oder sehr langer Berührung mit kaltem Wasser oder feuchter Luft verwandelt sie sich wiederum in gewöhnliche Säure. Diese Umsetzung ist beim Einfluss löslicher Basen so zu sagen momentan und meine Untersuchungen über diese Verhältnisse sind sehr zahlreich. Kalkmilch giebt mit dieser unlöslichen Milchsäure das gewöhnliche Salz mit seinen 6 At. Wasser. Ich habe damit die Sättigungscapacität und die Säure mit 1 At. Hydratwasser erhalten. Man muss daher die Milchsäure derjenigen beschränkten Gruppe von Säuren hinzuzählen, welche durch Hitze ihr basisches Wasser verlieren.

Schon vor 12 Jahren habe ich diese Eigenthümlichkeit bei der Maleïnsäure und Paramaleïnsäure angegeben, und später habe ich sie mit Liebig bei der Oenanthsäure gefunden.

Die Wasserentziehung bei der Milchsäure erfolgt unter allen Umständen viel langsamer als bei den übrigen Säuren, und gewiss aus diesem Grunde war sie uns bisher entgangen.

Ich füge hinzu, dass diese Erscheinung bei einer solchen Temperatur eintritt, die wir, ohne Anstand zu nehmen, bei den meisten organischen Stoffen anwenden, um sie zu trocknen, und es lehrt diese Beobachtung, mit wie viel Umsicht man in dieser Art von Untersuchungen zu Werke gehen müsse.

Die wasserfreie Milchsäure, einem trocknen Strome von Ammoniakgas ausgesetzt, absorbirt davon 1 Atom und bildet eine eigenthümliche Verbindung: $C_6 H_6 O_5$, $H_3 N$, in welcher das Am-

oniak keineswegs die Eigenschaften, wodurch wir dasselbe gewöhnlich mit Reagentien erkennen, verloren hat.

Ich habe dann auch gefunden, dass die Oenanthsäure im wasserfreien Zustande ebenfalls eine Verbindung derselben Art einzht, eine Verbindung, welche man indessen vielleicht den Amin einverleiben kann.

Die Milchsäure, oder vielmehr die wasserfreie Säure, über welche ich reden werde, widersteht der Einwirkung der Wärme bis zu 150°. Bei dieser Grenze aber fangen jene Gase, welche bis dahin sich nicht zeigen, an, sich zu entbinden.

Sie bestehen aus Kohlenoxydgas, gemengt mit höchstens —5 Proc. seines Volumens an Kohlensäure. Diese nimmt dann immer mehr zu und macht gegen Ende der Operation ungefähr die Hälfte des Kohlenoxydgases aus. Endlich scheint es, dass sich dabei durchaus kein Kohlenwasserstoff entwickelt.

Zu derselben Zeit entwickeln sich mit dem Gase mehrere flüchtige Verbindungen und fangen an, sich in der Vorlage zu verdichten. Ich nenne zuerst jene schöne krystallisirbare Substanz, welche Gay-Lussac und ich früher unter dem Namen der wasserfreien Milchsäure beschrieben haben, ein Name, welcher nicht mehr passend ist und welchen ich für die vorhin bezeichnete Säure vorschlage, wiewohl diese Substanz in der That dieselbe Zusammensetzung als die in den milchsauren Salzen existirende organische Materie hat, wenn sie vollständig ausgetrocknet sind. Diese Materie, welche ich in Zukunft *Lactid* nennen werde (diese Benennung ist bereits von Gerhardt vorgeschlagen), hat schon eine wichtige Rolle bei den Verhandlungen über die Constitution der organischen Säuren gespielt; so wie sie ohnehin ohne alle Analogie in der Chemie dasteht und in vieler Hinsicht merkwürdig ist, habe ich um so mehr unsere früheren Untersuchungen geprüft und die Umsetzung derselben in gewöhnliche Milchsäure zu bestätigen gesucht. Ich habe die Richtigkeit unserer früheren Versuche bestätigt gefunden. Die Formel des Lactids ist $= C_6 H_4 O_4$ oder Milchsäure weniger 2 At. Wasser. Diese Zusammensetzung lässt ihre Entstehung durch trockene Destillation, so wie ihren Zurückgang in Milchsäure wiederum bei Gegenwart von Basen im Hydratzustande leicht einsehen.

Es existiren demnach zwei neutrale Verbindungen, $C_6 H_5 O_5$ und $C_6 H_4 O_4$, die keine Milchsäure mehr sind, die aber daraus

durch den Verlust von 1 oder 2 Aequivalenten Wasser ihren Ursprung nehmen, wenn man diese Säure destillirt, und die im Stande sind, sich direct oder indirect zu regeneriren, indem sie diese Wassermengen wieder aufnehmen.

Das Säurehydrat, welches auf solche Weise durch Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft entsteht, ist klar, ganz farblos und völlig rein.

Diese eigenthümliche Zusammensetzung des Lactids liess mich im voraus sehen, dass sie, wenn Ammoniakgas darauf einwirke, sehr wohl zu der Entstehung eines Körpers aus der Amidreihe Veranlassung geben könne, denn diese sind ja im analytischen Sinne nichts als wasserfreie Ammoniaksalze nach Abzug eines Atoms Wasser. Das Resultat entsprach meiner Erwartung.

Setzt man den Körper $C_6 H_4 O_4$ der Einwirkung von Ammoniak aus, so sieht man, wie derselbe allmählig flüssig wird, und man bemerkt Wärme-Entwickelung. Es entsteht eine neue Substanz, deren Zusammensetzung durch Analyse und Synthese festgestellt wurde.

Das *Lactamid*, wie ich diesen Körper nenne, ist gebildet aus 1 Aeq. Lactid, $C_6H_4O_4$, und 1 Aeq. Ammoniak; aber das Ammoniak ist darin im latenten Zustande wie in den übrigen Amidverbindungen. Die wässerigen Säuren und Alkalien entwickeln es daraus nur in der Wärme und sehr langsam; es löst sich in Wasser ohne Veränderung auf, und nur bei einem Drucke, welcher einer Temperatur über 100° entspricht, verwandelt sich das Lactamid in milchsaures Ammoniak. Kalkmilch zersetzt dasselbe, entwickelt daraus allmählig Ammoniak, und Oxalsäure macht aus diesem Kalksalze gewöhnliche Milchsäure frei.

Das Lactamid scheint sich weder mit Basen noch mit Säuren verbinden zu können und wirkt nicht auf Reagenzpapiere. Weingeist löst dasselbe in beträchtlicher Menge und lässt es beim Concentriren oder Erkälten in Form vollkommen weisser und durchsichtiger gerader rectangulärer Prismen anschiessen.

Unabhängig von dem Lactamid entsteht neben demselben unter den Zersetzungsproducten bei der Destillation der Milchsäure noch ein Product, welches ich *Lacton* nennen möchte, weil dasselbe sich zur Milchsäure gerade so verhält als das Aceton zur Essigsäure.

Man erhält es rein, wenn man die Destillationsproducte der Milchsäure einer gelinden Wärmeeinwirkung unterwirft. Sobald dieselbe 130° erreicht hat, unterbricht man die Destillation, das flüssige Destillat wäscht man mit geringen Wassermengen; ein Theil löst sich in diesem Wasser, ein anderer schwimmt auf der Oberfläche; dieses nimmt man ab und bringt es mehrere Tage lang mit Chlorcalcium in Berührung. Zuletzt destillirt man es noch einmal.

Das Lacton, welches so entstanden ist, befindet sich im Zustande des Hydrats und hat die Formel: $C_{10}H_8O_4$, HO. Diese hat nichts Auffallendes, denn das Product bildet sich gleichzeitig mit viel Wasser. Dieses hat eine solche Affinität zu demselben, dass man es mehrere Male über Chlorcalcium rectificiren kann, ohne dass es völlig trocken dadurch wird. Um es aber wasserfrei zu bekommen, muss man es mehrere Tage lang mit Chlorcalcium in Berührung lassen.

Das wasserfreie Lacton ist eine farblose oder wenig gelbliche Flüssigkeit und färbt sich an der Luft nach und nach dunkler. Es hat einen brennenden Geschmak und einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Es ist leichter als Wasser und löst sich darin in sehr merklicher Menge. Es brennt leicht mit blassblauer und nicht russender Flamme und siedet bei etwa 92°.

Das wasserfreie Lacton hat die Formel $C_{10}H_8O_4$, welche 2 At. Milchsäure darstellt, wovon man 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser hinweggenommen hat ($C_{12}H_{10}O_{10} = C_{10}H_8O_4 + 2CO_2 + 2HO$), oder 2 At. Lactid, welches 2 At. Kohlensäure verloren hat ($2C_6H_4O_4 = C_{12}H_8O_8$).

Seine Bildung während der Destillation der freien Milchsäure hat nichts Merkwürdiges weiter; schon vor langer Zeit haben Liebig und ich dargethan, dass die Essigsäure durch alleinige Einwirkung der Hitze grosse Mengen von Aceton giebt; dieses ist um so mehr eine Annäherung zwischen Lacton und Aceton.

Unter den flüchtigen oder gasförmigen Destillationsproducten der Milchsäure habe ich schon Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasser, eine geringe Menge gewöhnlicher Milchsäure und Lacton angegeben. Ich füge hinzu, dass sich ausserdem noch ein wenig Aceton und ein riechendes, in Wasser unlösliches Fluidum bilden, dessen Natur ich noch nicht kenne. Die Destillate beginnen bei 250°, werden erst bei 300° vollständig; bei dieser Grenze

bleibt nur eine sehr schwer verbrennliche Kohle im Destillirgefässe, deren Gewicht ungefähr $\frac{1}{20}$ der angewandten Säure beträgt.

Bei einem Versuche, welcher 8 Stunden lang dauerte, gaben 80 Grm. der wasserhaltigen Milchsäure $C_6 H_6 O_6$, bei einer Temperatur zwischen 250 und 300° destillirt, 48 Grm. flüssiger Verbindungen *), ferner 5,5 Kohle und 26,5 an Gasen, unter denen das Kohlenoxyd den grössten Theil ausmacht.

Ein besonderer Umstand, welcher vielleicht verdient, erwähnt zu werden, liess mich eine sehr interessante Eigenschaft der Milchsäure entdecken. Eine gewisse Menge dieser Säure hatte ich aus milchsaurem Kalk gewonnen, welcher durch Gährung der Glycose bei Gegenwart von Caseïn und Kreide dargestellt war. Sie zersetzte sich bei einer niedrigeren Temperatur als die auf andere Weise, z. B. die aus Milchzucker dargestellte Säure und gab zu meinem nicht geringen Erstaunen Kohlenoxydgas, welches ganz frei von Kohlensäure war, denn Kalkwasser wurde dadurch auch nicht im mindesten getrübt, und erst nachdem sich ganz beträchtliche Mengen dieses Gases entwickelt hatten, zeigte sich auch ein wenig Kohlensäure.

Ich glaubte lange Zeit an die Existenz zweier verschiedener Milchsäuren, bis ich endlich fand, dass diese Verschiedenheit der Producte bei der Wärmeeinwirkung von einer geringen Beimengung von Schwefelsäure abzuleiten sei, welche sich in der angewandten Säure befand.

Diese Probe war nämlich mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure aus dem Kalksalze abgeschieden und nach dem Abdampfen mit Weingeist vom schwefelsauren Kalk getrennt.

Nachdem ich diesen Umstand einmal ausgemittelt hatte, konnte ich das Kohlenoxydgas constant mit jeder Milchsäure

---

*) Diese flüssigen Producte setzen beim Erkalten veränderliche Mengen von Lactid ab. Wenn dieses mit den Destillationsproducten der Milchsäure gemengt ist, so scheint es viel schneller als im reinen Zustande sich an feuchter Luft zu säuren. Nach Verlauf einiger Tage lösen sich die destillirten Flüssigkeiten fast vollständig, wenn man sie mit Wasser behandelt, und nur eine geringe Menge fester Materie, die beinahe nur wasserfreie Milchsäure ist, schlägt sich nieder. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nun so zu sagen weiter nichts als gewöhnliche Milchsäure.

Die Aufnahme von Wasser beim Lactid ist viel leichter als bei der wasserfreien Milchsäure, daher bildet sich auch nur eine geringe Menge dieser letzteren.

n milchsauren Salzen von beliebiger Darstellung hervor-
l.

:rmischt man Milchsäure oder ein milchsaures Salz, z. B.
ıures Eisen, mit seinem 5—6fachen Gewichte concentrirter
'elsäure und setzt man dieses Gemenge einer gelinden
: aus, so tritt ein sehr lebhaftes Aufbrausen ein, welches in
ıtwickelung von Kohlenoxydgas besteht. Das Gemenge
:hr braun, und wenn man dasselbe, nachdem das Gas auf-
hat, sich zu entwickeln, mit Wasser behandelt, so setzt
raus eine schwarze Materie ab, welche dem Aeussern nach
iure zu sein scheint.

:se Reaction ist so nett und leicht, dass ich sie als eine
sten Methoden, Kohlenoxydgas darzustellen, empfehlen
. Sechs Grammen krystallisirtes milchsaures Eisen, wel-
75 des Säurehydrats enthalten, geben nahezu 1 Litre Koh-
lgas. Dieses Quantum stellt fast den dritten Theil des
tes der Milchsäure selbst dar. Die schwarze Materie macht
ır das zweite Drittel aus, und so wie ich, ohne es bestim-
wollen, vermuthe, ist Wasser der dritte Theil der hervor-
:nen Producte.

. entscheiden zu können, ob dieses Kohlenoxydgas durch
ıng von Ameisensäure durch Schwefelsäure entstanden
lche sich während der Zersetzung der Milchsäure gebildet
önnte, liess ich die Schwefelsäure so verdünnt einwirken,
Ameisensäure nicht mehr zersetzte, aber ich habe in
einzigen Falle Ameisensäure nachweisen können.

ist gewiss sehr schwer, eine genügende Erklärung dieser
imlichen Zersetzungsweise der Milchsäure aufzufinden,
e Thatsache ist darum nicht minder interessant und der
ısamkeit der Chemiker würdig.

Milchsaure Salze.

· wenig habe ich in dieser Beziehung hinzuzufügen; ihre
ıte ist in dem, was Gay-Lussac und ich früher bekannt
haben, enthalten.

milchsaure Eisen, Zink und die milchsaure Talkerde ent-
i At. Krystallwasser, sind nicht leicht löslich und ohne
isomorph. Dennoch will ich dieses nicht mit aller Be-

stimmtheit aussprechen, denn die Krystalle sind so klein, dass man die Winkel nur sehr schwer messen kann.

Der milchsaure Kalk enthält 6 At. Wasser und ist wenig in Wasser löslich, dagegen löst er sich sehr in Weingeist, woraus er durch Aether als krystallinischer Niederschlag gefällt werden kann. Aus weingeistiger Lösung schlägt Phosphorsäure den Kalk nieder, während in wässerigen Lösungen umgekehrt die Milchsäure den phosphorsauren Kalk zersetzt.

Milchsaures Ammoniak ist zerfliesslich und nicht krystallisirbar.

Die Milchsäure bildet mit Kupferoxyd ein schön blaues Salz, welches zur Grundform ein gerades rechteckiges Prisma aus dem dritten Systeme hat.

Dieses Salz krystallisirt leicht, enthält 2 At. Wasser, die es bei 120° verliert. Setzt man es grösserer Hitze aus, so entwickelt es Kohlenoxydgas und Kohlensäure. Das Kupfer wird zu Metall reducirt, die im Destillirgefässe enthaltene Materie schmilzt und zersetzt sich in dieselben Producte als die freie Milchsäure selbst. Bringt man das letzte Drittel der Destillationsproducte mit Wasser zusammen, so ereignet es sich mitunter, dass sie auf einmal fest werden und eine Materie absetzen, welche nichts Anderes als Lactid ist. Dieses ist sehr löslich im Lacton und diesem Umstande muss man es zuschreiben, dass man so wenig krystallisirte Materie unter den Destillationsproducten der freien Milchsäure oder des milchsauren Kupferoxyds erhält.

Das milchsaure Kupferoxyd, zuvor von seinen beiden Atomen Krystallwasser befreit, gab mir bei der trocknen Destillation 41 Centim. flüssige Substanzen, welche eine grosse Menge Lactid in Auflösung hatten, ferner 29,5 metallisches Kupfer, 3,3 Kohle und 26,2 Gas (CO und CO_2).

Dieses Salz hat eine merkwürdige Eigenthümlichkeit. Es krystallisirt zuweilen in grossen grünen Prismen, welche weder in der Form noch in der Zusammensetzung von dem oben genannten blauen Salze verschieden sind. In Wasser nochmals aufgelöst, verwandeln sie sich in blaues Salz und beide haben die Formel:

$$CuO, C_6 H_5 O_5, 2HO.$$

Das milchsaure Kupferoxyd giebt, mit kaustischem Kali behandelt, eine dunkelblaue Flüssigkeit, Kalk fällt daraus einen

eil des Kupferoxyds und ein andrer Theil bleibt in der Lösung,
bst bei starkem Ueberschuss von Kalk. Unter denselben Um-
nden wird essigsaures Kupferoxyd stets vollständig gefällt und
Flüssigkeit wird dadurch ganz farblos. Diese Eigenschaften
sen die Milchsäure und Essigsäure, wenn sie nicht zu gleicher
it vorhanden sind, in den Secretionen leicht unterscheiden.

Die Weinsäure, welche allerdings die Fällung des Kupfer-
yds durch Kali verhindert, setzt der Fällung desselben Oxyds
rch Kalkmilch kein Hinderniss entgegen; dasselbe gilt von der
tronensäure und Paraweinsäure, auch sie hindern die Fällung
rch Kalkmilch nicht. Die Milchsäure dagegen und die Zucker-
ten, woraus sie entsteht, sind die einzigen Körper, welche un-
r den eben genannten die Fällung des Kupferoxyds durch Kalk
rhindern oder wenigstens unvollständig machen. Diese Be-
erkungen mögen als Kennzeichen dienen, um die Milchsäure
n denjenigen Körpern, welche sie mitunter begleiten, zu unter-
heiden, und verdienen gewiss das Interesse, wenn man berück-
chtigt, wie wichtig ihre Erkennung in den Secretionen, wo sie
geringer Menge und mit vielen anderen Substanzen gemengt
rkommt, ist.

Ich glaube nicht, dass man mir etwas einwenden wird, wenn
h hinzufüge, dass es zu bedauern ist, dass den vielen Analysen,
elche bereits mit den Stoffen thierischer Organe und Secretionen
gestellt wurden, nicht gründlichere Untersuchungen der diese
onstituirenden Stoffe selbst vorausgingen. Zu einer Zeit, wo
an die Eigenschaften der Milchsäure gar noch nicht genau
annte, wurde ihre Existenz im Magensafte bald angenommen,
ald bestritten. Gestützt auf die in dieser Abhandlung enthalte-
en Thatsachen, und auf andere und eigene, haben die Herren
ernard und Barreswill vor Kurzem auf eine Weise, welche
iesen Gegenstand zu erledigen scheint, die Frage über die wirk-
iche Ursache der Säure im Magensaft entschieden.

XIII.
Ueber eine merkwürdige Veränderung im Guano gefundener Knochen.

Von
Rob. Warington.

(*Philosoph. Magazine Journ. III. Series. No.* 172.)

Der Verfasser erhielt von seinem Freunde Hrn. Edwin Queckett eine merkwürdige krystallinische Substanz aus dem Guano von Ichaboe, welche ganz und gar die Structur und Gestalt der Knochen nachahmte. Die Oberfläche bei manchen Stücken war noch mit Theilen von Muskelfasern in vertrocknetem und pulverigem Zustande dicht bedeckt, stellenweise waren die Knochen unverändert geblieben und mitunter der ganze cylindrische Theil derselben durch Ersetzung oder Infiltration des fremdartigen Körpers ersetzt. Die Structur dieser Substanz war deutlich krystallinisch und blättrig und bei den cylindrischen Stücken etwas strahlig von den Seiten zur Mitte hin. Ihre Farbe war nahezu weiss, mit einem Stich in's Gelbe; sie war grösstentheils frei von fremden Beimengungen und nur an den breiteren Enden der Knochen fanden sich kleine braune Partikel eingestreut. Die Masse decrepitirte in der Flamme der Spirituslampe, nahm eine graue Farbe an, entwickelte Ammoniakgeruch und theilte der Flamme die violettrothe Farbe der Kalireaction mit, ohne eine Beimengung von Gelb, wie bei Gegenwart von Natron. Die ganze Masse, mit Ausnahme der braunen Partikel, löste sich in Wasser. Diese Lösung liess nun gegen die folgenden Reagentien erkennen: 1) *Schwefelsäure* durch einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag bei Anwendung von salpetersaurem Baryt. 2) *Ammoniak*, welches sich beim Erwärmen mit einem Zusatze von Kali erkennen liess. Kalk, Chlor und Oxalsäure konnten durch die geeigneten Reagentien nicht nachgewiesen werden, eben so wenig Phosphorsäure. 3) *Kali* wurde bei Zusatz von Weinsäure augenblicklich und in reichlicher Menge gefällt, und es zeigte sich endlich beim Eindampfen der Flüssigkeit mit Salpetersäure durch den charakteristischen purpurnen Fleck ein Gehalt an Harnsäure; Magnesia wurde ebenfalls nicht gefunden.

Die Substanz bestand also aus Kali, Ammoniak, Schwefelsäure und etwas Harnsäure, und es wurde nun eine quantitative

Analyse unternommen. 5,84 Grm. der Substanz, im Platintiegel zum Rothglühen erhitzt, wozu die reinsten Stücke ausgewählt waren, verloren nach einiger Zeit 1,02 Grm. und hinterliessen einen vollkommen weissen Rückstand von der Gestalt der angewandten Stücke. Es war dabei eine geringe Menge saurer Dämpfe bemerkbar. Der Rückstand war in heissem Wasser bis auf ein Geringes löslich, welches 0,06 betrug und von undurchsichtig weisser Farbe war. Reagentien zeigten, dass dieser Rückstand der phosphorsaure Kalk der Knochen war. Die Resultate sind demnach:

4,76 Grm. feuerfester Rückstand von schwefelsaurem Kali,
0,06 phosphorsaurer Kalk der Knochen,
1,02 Verlust durch Glühen, vermuthlich schwefelsaures Ammoniak und Wasser,

5,84.

Es wurden ferner 14,54 Grm. der Substanz mit heissem Wasser digerirt; der hierbei gebliebene Rückstand von 1,44 Grm. bestand aus den Muskelfasern und den oben erwähnten braunen Partikeln. Die abgesonderte Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile getheilt, mit Salpetersäure sauer gemacht und heiss mit salpetersaurem Baryt gefällt. Der gehörig behandelte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wog 8,8, entsprechend 3,00 Schwefelsäure. Dieser Niederschlag enthielt eine geringe Menge einer flockigen Materie von blassbrauner Farbe. Nach Hinwegschaffung des überschüssigen Baryts und Abdampfen zur Trockne, bis der purpurne Flecken von Harnsäure sich zeigte, hinterliess Wasser eine braune flockige Materie, welche 0,11 Grm. wog und der kurz vorher erwähnten ähnlich war. Die wässerige Auflösung wurde nun nebst der früher zur Trennung vom überschüssigen Baryt im Uebermaass zugesetzten Schwefelsäure durch Abdampfen und Erhitzen zur Trockne gebracht und der Rückstand von zweifach-schwefelsaurem Kali gewogen. Dieser betrug 7,85 oder 2,94 Kali. Die andere Hälfte der ursprünglichen Lösung wurde mit kaustischem Kali behandelt und damit durch Destillation auf ein Kleines eingeengt, wobei das Destillat in Salzsäure aufgenommen wurde. Der aufgenommene Ammoniakgehalt wurde durch Platinchlorid bestimmt, woraus sich die folgenden Resultate ergaben:

Schwefelsäure	3,00 Grm.	× 2 =	6,00
Kali	2,94 -	× 2 =	5,88
Ammoniak	0,26 -	× 2 =	0,52
flockige Masse	0,11 -	× 2 =	0,22
unlösliche Masse		× 2 =	1,44.

Oder wenn die Bestandtheile zu Salzen verbunden werden:

Kali	5,88	= 10,78 Grm. schwefelsaures Kali,
Schwefelsäure	4,90	
Ammoniak	0,52	
Schwefelsäure	1,22	= 2,29 - schwefelsaures Ammoniak.
Krystallwasser	0,55	

Die Rechnung giebt, mit dem Versuche verglichen, nur einen Fehler von 0,12 an Schwefelsäure.

		Berechnet.	Gefunden.
Schwefelsaures Kali	4 At. =	10,8	10,78
— Ammoniak	1 At. =	2,3	2,29.

Die Behandlung zeigt, dass die Substanz nicht durchaus dieselbe Zusammensetzung hatte, indem bei der ersten Analyse eine geringe Menge von phosphorsaurem Kalk gefunden wurde, welche in der zweiten fehlt.

Die merkwürdige Frage, auf welche Weise in eine Substanz wie der Guano, die so grosse Mengen von Natron- und Ammoniaksalzen enthält, schwefelsaures Kali gekommen ist, findet durch Mittheilungen, welche der Verfasser einzuziehen wusste, auf folgende Weise einige Beleuchtung. Es scheint, dass Seehundsfischer die Gewohnheit gehabt haben, die Insel Ichaboe regelmässig zu besuchen und daselbst bei Holzfeuer das Fett der Seehunde auszubraten. Die Abfälle, welche sie hinterliessen und welche nun Nahrung für die zahllosen Seevögel wurden, gaben Veranlassung zu der Ansammlung des Guano. Auf diese Weise erklärt sich wenigstens die Quelle des Kali's, welches die Ammoniaksalze der faulenden Ueberreste von den Seehunden oder den Excrementen der Vögel zersetzen musste, die sich in unmittelbarer Nähe befanden. Diese Mittheilungen geben zugleich Aufschluss über das häufige Vorkommen von Seehundsfellen und Seehundsknochen, welche man oft im eingeführten Guano findet.

XIV.

Ueber eine ansehnliche Beimischung von kieselschaligen mikroskopischen Seethierchen im Guano.

Vor längerer Zeit hat Hr. Fritzsche eine ausgezeichnete Sorte Guano der mikroskopischen Untersuchung unterworfen und darin den Rest von Fischskeletten gefunden (d. Journ. XXVIII. S. 210). Hr. Ehrenberg unterwarf diese Substanz aus verschiedenen Gegenden einer genauen mikroskopischen Prüfung und theilte das Resultat derselben der Academie der Wissenschaften zu Berlin mit. Aus den Berichten derselben (Febr.) theilen wir folgende Notiz mit:

Die Untersuchung einer Guano-Probe, welche Hr. Richard Schomburgk von Hrn. Shilling in London erhalten und die aus Africa stammen sollte, worauf aber geschrieben stand *Pacific Ocean*, veranlasste den Verf. zur Vergleichung der mikroskopischen Charaktere. Es fanden sich zwar alsbald dabei Körperchen, die gewissen Infusorien ähnelten, allein es liessen sich keine bestimmbaren Formen erkennen. Um die Natur dieser Dinge zu entscheiden, löste der Verf. einigen Guano dieser Art in Salpetersäure auf und versuchte nun eine Prüfung des Rückstandes. Sogleich ergab sich die klare Erkenntniss sehr vieler verschiedener kieselschaliger jetztlebender Meeres-Infusorien.

Da die kleine Menge der Substanz leicht auf ein besonderes von dem bekannten in geognostischen Lagern vorkommenden Guano des stillen Meeres verschiedenes locales und beschränktes Verhältniss bezogen werden konnte, so suchte der Verf. auch andere Guano-Arten zur Vergleichung zu erhalten. Hr. H. Rose übergab zu diesem Behuf eine Probe des im Handel vorkommenden Guano's, den er in seinem Laboratorium bisher benutzt hat, und da er von seinem Vater noch eine kleine Probe des von Hrn. v. Humboldt selbst von Arica mitgebrachten und ihm übergebenen Guano's besass, so überliess er auch bereitwilligst diese zur Prüfung. Eine vierte Probe aus dem Handel erhielt der Verf. von Hrn. Magnus, welche ebenfalls zu chemischen Experimenten gedient hatte.

Aus diesen Materialien, welche nun nicht mehr auf ein beschränktes locales Vorkommen schliessen lassen, hat der Verfas-

ser durch Untersuchung das Resultat gewonnen, dass aller Guano eine sehr reiche Beimischung von kieselschaligen Meeres-Infusorien hat.

In der von Hrn. R. Schomburgk erhaltenen Guano-Probe fanden sich 34 kleinste Meeresorganismen. In dem von Hrn. H. Rose mitgetheilten Handels-Guano fanden sich 37 Formen, in dem von Hrn. A. v. Humboldt's Reise stammenden 28 und in dem von Hrn. Magnus erst kürzlich erhaltenen wurden bis heute 26 Arten erkannt.

Es ist somit festgestellt, dass der schon in Klaproth's Analyse von 1827 verzeichnete Gehalt des Guano's an sandiger Beimengung und Kieselerde, welcher 32 Procent oder $\frac{1}{3}$ des Gewichtes betrug (28 + 4), einen wesentlichen Grund in beigemengten kieselschaligen unsichtbar kleinen Meeresorganismen hat.

Da von einer der Proben der Abstammungs-Ort, die Küste von Peru bei Arica, bekannt war, und da die Formen der beiden Handels-Proben mit diesen sehr übereinstimmend waren, so lässt sich daraus schliessen, dass dieser von den Berliner Chemikern benutzte Handels-Guano auch aus dem stillen Ocean ist. Dagegen zeigt der durch Hrn. Schomburgk mitgebrachte Guano sehr auffallende Unterschiede. Er enthält 13 Arten der Gattung *Actinocyclus*, während die andern keine einzige Art zeigten und nur einen *Actinoptychus*, und die übrigen davon 5 Arten übereinstimmend enthielten u. s. w. Er mag leicht africanisch und die Aufschrift durch Zufall anders sein.

Die darin unter den im Ganzen vorgekommenen 75 Arten kleiner Seethierchen enthaltenen neuen Formen sind folgende 7 *Polygastrica:*

Dictyocha abnormis,
ENDICTYA *oceanica*,
Mesocena binonaria,
— *bioctonaria*,
ODONTODISCUS? *eccentricus*,
SYNDENDRIUM *Diadema*,
Triceratium megastomum.

Drei dieser Formen sind den bekannten Generibus fremd und in neue Genera gebracht, sie sind aus dem Handels-Guano von Hamburg. Der vermuthlich africanische hatte nur 2 neue Arten,

die *Dictyocha* und das *Triceratium*, die auch in den übrigen gefunden wurden.

Wenn der Guano ein Product der Seevögel ist, so sind diese Seethierchen nur auf solche Weise in denselben gelangt, dass sie zweimal verzehrt worden sind, einmal von Würmern oder Fischen, und diese erst wurden von Vögeln verzehrt. Vögel verzehren nicht direct so viel Infusorien-haltendes Wasser.

Da die Fische, nach des Verf. Beobachtungen, sehr selten Infusorien in ihrem Darme zeigen, daher ihre Nahrung meist von kleineren Fischen oder Pflanzen wählen, so möchte man glauben, die bisher als den Guano liefernd angesehenen Cormorane und Pelecane, als ächte Fischfresser, möchten weniger Theil daran haben als *Strandvögel*, die nur See-Würmer suchen. Vielleicht leiten diese Beobachtungen auf immer bestimmtere Kenntniss der offenbar neueren Guano-Bildung.

XV.

Einiges über die Substanzen, welche das Silberoxyd reduciren und das Silber als Metallspiegel auf Glas fällen.

Von

Dr. **John Stenhouse.**

(*Philosoph. Magazine Journ. III. Series. No.* 175.)

Es war zuerst vom Aldehyd bekannt, dass dasselbe aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak das Silber als glänzenden Metallspiegel auf die Wände der Glasgefässe befestige. Später wurde dieselbe Eigenschaft von noch drei anderen Substanzen bekannt, welche dunklere und weniger schöne Spiegel geben; diese sind die Zuckersäure, die Pyromekonsäure und die salicylige Säure. Diese waren die einzigen Substanzen, von welchen man diese Eigenschaft kannte, bis vor 6 Monaten Drayton ein Verfahren, dergleichen Silberspiegel zu erhalten, bekannt machte, welches darin besteht, salpetersaures Silber, in Ammoniak gelöst, mit Lösungen von Cassia- oder Nelkenöl in Weingeist zu behandeln.

Ich habe nun noch mehrere Körper gefunden, welche namentlich bei Anwendung von Wärme Silberspiegel geben. So giebt Traubenzucker schon in der Kälte einen glänzenden Spiegel, welcher indessen erst nach 6—12 Stunden erscheint, während er in der Wärme in wenigen Minuten entsteht. Der Spiegel ist dunkler als der durch Aldehyd erzeugte, oder der, welcher bei Drayton's Verfahren entsteht. Rohrzucker giebt nur bei Anwendung der Wärme einen Spiegel. Eben so Stärke und Gummi arabicum, aber viel langsamer und nur bei anhaltendem Kochen. Ferner Phloridzin und Salicin. Terpentinöl und Lorbeeröl ebenfalls, nur noch weniger leicht und nur bei sehr concentrirten Auflösungen. Aehnlich wirkt Guajac-Harz.

Das Pimentöl besteht bekanntlich aus 2 verschiedenen Oelen, wovon das erste schwerer ist als Wasser und mit den Basen krystallisirbare Salze bildet; das zweite hingegen ist leichter als Wasser. Das erstere bringt in wenig Minuten schon in der Kälte einen eben so schönen Spiegel hervor als das Cassia- und Nelkenöl. Das zweite wirkt selbst nicht einmal nach längerem Kochen. Ich konnte ferner keine Metallspiegel erhalten mit Zimmtsäure, Benzoësäure, Mekonsäure, Komensäure, Gerbsäure und Pyrogallussäure, eben so wenig mit Benzoëgummi, Elemi und Olibanum, mit dem Rhodiumöl oder mit Glycerin.

So sinnreich auch das Verfahren von Drayton ist, so hat es dennoch einige Mängel, welche nicht so leicht zu beseitigen sein möchten. Nach einigen Wochen bekommen die auf diese Weise erzeugten Spiegel kleine braune Flecken, welche ihrem Glanze beträchtlich schaden. Die Ursache dieser Flecken scheinen kleine Mengen Harz zu sein, welche das Silber mit sich reisst und welche sich vermuthlich durch die Oxydation der Oele durch das Silberoxyd bilden. Dieses Harz scheint dann, wenn es sich zwischen Glas und Silber angesetzt hat, auf das Silber zu wirken, und so entstehen die erwähnten braunen Flecken. Wendet man die Oele im Ueberschuss an, so sind die Spiegel dunkler und werden schneller missfarbig als sonst. Ohne Zweifel hält der Weingeist einen grossen Theil der harzartigen Materie zurück; aber ein kleiner Theil wird dennoch auf die Oberflächen, die man versilbern will, abgesetzt und übt diesen schädlichen Einfluss aus.

XVI.

Ueber eine Methode, Chinasäure nachzuweisen.

Von

Dr. ***John Stenhouse.***

(*Philosoph. Magaz. Journ. III. Series. No.* 172. 1845.)

Bei den wenig ausgezeichneten Eigenschaften der Chinasäure schlägt Stenhouse vor, eins ihrer Zersetzungsproducte, das Chinon, als Erkennungsmittel für diese Säure zu benutzen. Indem sie wahrscheinlich als chinasaurer Kalk in den Rinden, worin sie vorkommt, enthalten ist, kann eine leichte Methode ihrer Entdeckung zugleich als Prüfung für ächte Chinarinden und Unterscheidung von unächten dienen.

Rinden der Art, in welchen man die Säure vermuthet, werden mit einem geringen Ueberschuss an Kalk gekocht. Es ist hinreichend, ein halbes Loth der gepulverten Rinden anzuwenden.

Man giesst die Flüssigkeit ab und concentrirt sie durch Abdampfen, ohne zu filtriren, welches wenigstens nicht nöthig ist. Den Rückstand bringt man mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure und Braunstein in eine Retorte und destillirt. Wenn auch nur die geringsten Spuren von Chinasäure vorhanden sind, so ist das erste Destillat gelb und besitzt den eigenthümlichen Geruch nach Chinon. Setzt man hierzu noch etwas Ammoniak, so wird die Flüssigkeit sogleich dunkelbraun und bald darauf schwarzbraun, oder wenn man zu einem anderen Theile der Flüssigkeit Chlor treten lässt, so geht die Farbe durch Gelb in Hellgrün über. Man braucht die Destillation nicht sehr lange fortzusetzen, weil das Chinon sehr flüchtig ist und zu Anfang fast vollständig überdestillirt. Der Versuch wurde angestellt mit einem halben Loth der *China rubra*, *Ch. loxa* und *Ch. regia* und die angegebenen Resultate stets leicht erhalten. Dagegen gaben 4 Loth der *China nova Surinamensis* auch nicht eine Spur Chinon.

Man hat lange nach Berzelius angenommen, dass das *alburnum* von *Pinus silvestris* ein halbes Procent Chinasäure enthalte und dass sie mit Gerbsäure zugleich in vielen Rinden vorkomme. Es wurden $1\frac{1}{2}$ Pfund der innern Rinde von *Pinus silvestris* auf obige Weise behandelt und keine Spur Chinon erhalten, wiewohl bei Zusatz von 2 Gran chinasaurem Kalk das Destillat unmittelbar dasselbe erkennen liess.

Ein ähnliches Verfahren schlägt der Verfasser vor, um Chinin und Cinchonin zu finden, indem man dieselben zunächst durch Kochen der Rinden mit verdünnter Schwefelsäure auszieht, dann mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron fällt; den stark gefärbten und unreinen Niederschlag destillirt man mit kaustischem Kali oder Natron, um Chinolin zu erhalten.

Das Chinolin ist dann leicht durch seinen Geruch und Geschmack erkennbar, so wie durch seine hervorstechenden alkalischen Eigenschaften. Es ist in Wasser fast unlöslich; mit einer Säure gesättigt, löst es sich leicht und scheidet sich bei Zusatz eines Alkali's wiederum aus. Hierbei wäre dann nur zu berücksichtigen, dass das Chinolin auch aus anderen Alkaloïden, z. B. dem Strychnin, auf diesem Wege erzeugt wird, indessen beweist es immerhin die Gegenwart eines Alkaloïds, welches dann noch näher durch seine bekannten Eigenschaften zu bestimmen ist.

XVII.
Untersuchung über das Uran.

Von

Péligot.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Decbr.* 1844. *Tom. XII.*)

Péligot beginnt seine Abhandlung, welche er als Fortsetzung an seine früheren über denselben Gegenstand anreiht, mit einer Zusammenstellung seiner bereits bekannt gemachten Resultate. Er hebt unter denselben diejenigen hervor, welche ihn bestimmten, das Uranoxydul als ein zusammengesetztes Radical zu betrachten, gebildet aus dem doppelten Aeq. des Oxyduls und mit dem Namen „*Uranyl*" bezeichnet. Das Chlorür dieses Radicals ist (U_2O_2) Cl und das Oxyd in den gelben Salzen (U_2O_2) O. Durch Annahme dieses Radicals verschwinden nach ihm die Abweichungen, welche das Uranoxyd U_2O_3 darbietet, indem 2 Aeq. Sauerstoff unter diesen 3 keinen Einfluss auf die Sättigungscapacität, wenn man jenes Radical annimmt, ausüben und die Uranylsalze überhaupt mit denjenigen Salzen in Einklang kommen, welche durch Oxyde mit 1 At. Sauerstoff gebildet sind.

Der Verfasser zählt hierauf die Einwürfe, welche Berzelius ɪser Hypothese machte, auf und führt aus dessen Jahresberichte n 1842 die vorzüglichsten an, so wie die Zweifel, welche Ber- lius in das auf 750 herabgesetzte Atomgewicht setzt; auch innert er an die seitdem von Ebelmen, Rammelsberg d Wertheim bekannt gemachten Arbeiten, von welchen er aubt, dass sie seine Ansichten durchaus bestätigen.

Ueber das Atomgewicht des Urans behält es der Verfasser ch vor, binnen Kurzem diese Frage einer ausführlicheren Un- rsuchung zu unterwerfen. Er zieht vorläufig nur aus den Ar- iten von Rammelsberg, Wertheim und Ebelmen den hluss, dass die Zahl 800, welche Berzelius durch Oxydation s damaligen Urans, jetzigen Uranoxyduls, erhielt, nicht mehr lässig sei.

Ebelmen erhielt aus seinen Analysen die Zahl 742,8.

Rammelsberg erhielt die Zahl 750, dieselbe, welche der erf. vorschlug.

Wertheim erhielt die Zahl 740,5.

Es scheint demnach, dass das wahre Atomgewicht zwischen 40 und 750 liege. Nimmt man eine dieser Zahlen an, so stim- en alle Analysen obiger Chemiker überein, keine einzige lässt ch dagegen erklären, wenn man die Zahl 800 nach Berzelius raussetzt.

Hierauf geht der Verfasser zur Erörterung der Frage über e Existenz des Uranyls über. Berzelius hatte diese Idee worfen, indem er das Uranoxydul einfacherweise als Salzbasis trachtete.

Diesen Gegenstand behandelt der Verfasser mit folgenden orten:

„Ich gestehe zu, dass ich der Meinung gewesen bin, diesem nwurfe von vorn herein entgegen gekommen zu sein, indem ı diese doppelte Rolle nicht dem Uranoxydul beigelegt habe. Iuss man zulassen, habe ich gesagt, dass das Oxyd in den grü- n Salzen dasselbe sei als in den gelben, wo es die Rolle eines dicals spielt? Ich glaube nicht. Es ist nichts vorhanden, was Molecülär-Constitution dieser beiden Körper als identisch er- ist. Es ist sehr wohl möglich, dass, wenn schon beide die- lben Gewichtsverhältnisse zeigen, das eine zum andern in dem- lben Verhältnisse stehe, wie das Methylengas zum ölbildenden.“

Ich hätte hinzufügen können, dass dieses sehr wahrscheinlich ist, weil 1 Aeq. dieses Oxyduls UO die Basis in den grünen Salzen darstellt, während das doppelte Aeq. $U_2 O_2$ sich mit Chlor, Sauerstoff u. s. w. verbindet und die Entstehung zusammengesetzter Uranverbindungen begründet. Kann man nicht annehmen, dass einer und derselbe Körper sich verschieden verhalte, je nachdem ihn die Natur desjenigen Körpers, mit dem er in Berührung ist, dazu bestimmt? Haben wir nicht Beispiele der Art genug bei den Verbindungen so verschiedener Natur, welche das Ammoniak entstehen lässt?

Péligot führt hierauf Berzelius's eigene Worte über seine Ansicht aus dem Jahresberichte an. Am Schluss dieser Stelle hält Berzelius die Erklärung der Erscheinungen nicht für so schwierig und erklärt sie, indem er die Zusammensetzung der Uranverbindungen mit denjenigen Doppelsalzen vergleicht, welche, wie es viele Beispiele gebe, wo ein neutrales Salz einer starken Basis sich mit einem basischen Salze einer schwächeren Basis verbinde, die beiden Basen nicht in demselben Sättigungsgrade der Säure enthalten. Man habe nur nöthig, einen Blick auf die Verbindungen zu werfen, welche das Mineralreich darbietet.

Péligot erwiedert dieser Stelle mit folgenden Worten: Der Umstand, dass ein Oxyd nur basische und in Wasser lösliche Salze giebt, ohne ein einziges neutrales zu liefern, ist meiner Meinung nach keine so geringe Schwierigkeit. Berzelius löst diese Schwierigkeit, indem er sagt, das Uranoxyd verhalte sich hier eben so wie die anderen Oxyde, welche lösliche basische Salze bilden. Ich glaube, es wäre nicht unnütz gewesen, einige solcher Verbindungen zu nennen, ich kenne nur das Eisenoxyd, welches mit Essigsäure ein lösliches basisches Salz geben soll, aber dieses Salz ist nicht krystallisirbar und es scheint, dass es überhaupt gar nicht analysirt ist und mithin problematisch. Indem Berzelius von denjenigen Doppelsalzen spricht, in welchen die beiden Basen nicht in demselben Sättigungszustande sind, vermuthe ich, dass er diejenigen Verbindungen meint, welche dem Brechweinsteine gleichen. Wir werden sehen, dass, wenn man das Antimonoxyd unter demselben Gesichtspuncte als das Uranoxyd betrachtet, man auf eine sehr einfache und befrie-

;ende Weise die bis jetzt so schwierigen Eigenschaften dessel-
n erklären kann.

Péligot stellt hierauf eine Uebersicht derjenigen Eigen-
ıaften auf, welche man als Charaktere der Neutralität bei den
lzen anerkennt, und ist der Meinung, dass alle diese Eigen-
haften den Uranoxydsalzen zukommen. Diese Salze würden
ch Berzelius alle dreibasisch sein und das Uranoxyd wäre
ıch demselben nicht im Stande, ein einziges neutrales Salz zu
lden. Um überhaupt die vorliegende Frage entscheiden zu
innen, stellte der Verfasser die nun folgenden Untersuchungen
ı, welche mit besonderer Berücksichtigung dieser Aufgabe ge-
ählt wurden. Wir lassen deshalb diesen Theil der Abhandlung
am Inhalte nach folgen.

Salpetersaures Uranoxyd.

Nach Berzelius giebt es zwei krystallisirbare salpetersaure
Verbindungen; die eine betrachtete man früher nach ihm fälsch-
lich als ein saures Salz (ohne Berücksichtigung, dass die Salpeter-
säure keine sauren Salze bildet); sie wird das neutrale Salz sein.
Berzelius giebt nichts über dieses Salz an, auch nichts über
eine Darstellung.

Ich habe dieses Salz nicht erhalten können; die Verbindung,
elche aus einer sehr sauren Flüssigkeit krystallisirt, ist dieselbe
s die, welche aus reinem Wasser krystallisirt. Es ist dieses
s neutrale Salz, dessen Formel nach meinen Analysen die fol-
nde ist:

$$U_2O_3, NO_5 + 6HO.$$

Ebelmen kam zu demselben Schlusse; nach ihm existirt
in saures Salz und die Behauptung von Berzelius scheint
cht richtig zu sein.

Schwefelsaure Uranoxydsalze.

„Ich habe,“ sagt Berzelius, „gefunden, dass es drei kry-
allisirbare Verbindungen des Uranoxyds mit Schwefelsäure giebt:
) U_2O_3, SO_3, erhalten durch Auflösen von bis zum Rothglühen
hitztem schwefelsaurem Uranoxyd; 2) U_2O_3, $2SO_3$, welches
s einer etwas sauren Lösung nach Art des Wawellits krystalli-
rt; 3) U_2O_3, $3SO_3$, welches aus heisser Lösung oder der von

einem der beiden vorigen Salze in concentrirter Schwefelsäu krystallisirt."

Das erste der von Berzelius angegebenen Salze ist i grosser Sorgfalt von Ebelmen studirt und hat die Forn U_2O_3, SO_3, $3\frac{1}{2}$ HO. Meine Analysen bestätigen diese Form Indessen wäre es hier am Orte, zu erwägen, ob das Atomgewi des Urans als definitiv bestimmt angesehen werden dürfe, so v denn auch meine Analysen ein wenig mehr an Oxyd und Schwef säure gaben als die von Ebelmen und diejenigen, welche di Formel verlangt, wenn sie nicht überhaupt durch die Forn U_2O_3, SO_3, 3HO ersetzt werden muss.

Dieses Salz ist sowohl seiner Eigenschaften wegen, als sei Art der Darstellung nach das wirkliche neutrale Salz; denn verbindet sich mit 1 At. schwefelsaurem Kali und Ammoniak ebenfalls neutralen Doppelsalzen.

Ich habe vergebens gesucht die beiden anderen Salze darzust len, indem ich dieselben Bedingungen, welche Berzelius angie gelten liess. Eine saure Lösung von schwefelsaurem Uranox lässt ein zerfliessliches Salz krystallisiren, welches ein veränd liches Gemenge von neutralem und demjenigen sauren Salze i welches ich beschreiben werde. Wenigstens ist dieses der e zige Schluss, den ich aus den Analysen, welche ich mit Prob verschiedener Darstellung angestellt habe, ziehen kann. Ich hielt nach und nach:

Schwefelsäure	26,9	30,1	25,2	26,6
Uranoxyd	57,7	60,0	57,8	—
Wasser	15,4	9,9	17,0	—
	100,0	100,0	100,0.	

Die Formel:

$$2\,SO_3,\ U_2O_3,\ 3\,HO,$$

welche noch am besten mit zwei der Uranoxydbestimmung passt, erfordert:

Uranoxyd	57,3
Schwefelsäure	31,9
Wasser	10,8
	100,0

und kann wegen der widerstreitenden Bestimmung der Schwef säure nicht zugelassen werden.

Löst man in der Hitze das trockne schwefelsaure Uranoxyd, U_2O_3, SO_3, in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man nach Berzelius das neutrale Salz U_2O_3, $3SO_3$.

Ich will über diese Art, ein neutrales Salz darzustellen, kein Wort sagen. Ich erhielt in der That, diese Angaben befolgend und indem ich zum Sieden erhitzte Schwefelsäure anwandte, ein zerfliessliches Salz. Die Reinigung war ausserordentlich schwierig, weil die Mutterlauge als concentrirte Schwefelsäure das Papier zerstörte, womit man es in Berührung brachte. Indem ich dessenungeachtet die Krystalle im leeren Raume auf unglasirtem Porcellan liegen liess, bekam ich ein fast trocknes Salz. Die Analyse gab:

	I.	II.
Angewandte Substanz	1,952	2,493
schwefelsauren Baryt	2,121	2,680
Substanz	2,195	4,075
olivenfarbenes Oxyd	1,290	2,322.

Diese Resultate führen zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
$2SO_3$	= 1002,0	34,2	37,3	36,9
U_2O_3	= 1800,0	61,6	58,7	58,0
HO	= 112,5	4,1	4,0	5,1
	2914,5	100,0	100,0	100,0.

So wenig dieses Salz die Meinung von Berzelius bestätigt, um so mehr giebt sie einen Beweis zu Gunsten der Rolle als Radical, welche ich dem Uranoxydul zuschreibe. Denn es ist äquivalent dem 2fach-schwefelsauren Kali:

$$KO,\ 2SO_3HO.$$

Die berechneten Resultate stimmen zwar nicht gut mit den gefundenen, aber das kann nicht anders sein, denn ein Salz der Art muss nothwendig einen Theil der Mutterlauge beibehalten. Daher kommt denn auch der Ueberschuss an Säure in meinen Analysen.

Was das neutrale Salz von Berzelius, U_2O_3, $3SO_3$, anbetrifft, so war es mir unmöglich, dieses zu erhalten; ich habe Ursache, zu glauben, dass es nicht existire.

Schwefelsaures Methyloxyd-Uranoxyd.

Dieses Salz wurde durch Zersetzung von schwefelsaurem Methyloxyd-Baryt mit dem schwefelsauren Uranoxyd $(U_2O_2)O$, SO_3, $3HO$ erhalten, indem die beiden Salze im Gewichtsverhältniss ihrer Aequivalente zusammengebracht wurden.

Die erhaltene Flüssigkeit, welche weder von Schwefelsäure noch von Barytsalzen gefällt wurde, wurde bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume abgedampft; die sirupdicke Flüssigkeit gab erst nach Verlauf von mehreren Monaten in trockner Atmosphäre Krystalle. Diese Krystalle sind sehr zerfliesslich, sie wurden zwischen Fliesspapier und zuletzt auf trocknem Papiere im leeren Raume getrocknet. Ihrer sehr grossen Begierde halber, Wasser anzuziehen, muss man das Gewicht in Apparaten bestimmen, welche den Zutritt der äussern Luft abhalten.

Die Analyse gab:

I.	Angewandte Substanz	2,695
	Wasser	0,391
	Kohlensäure	0,385
	Substanz	1,008
	olivenfarbenes Oxyd	0,562
	Substanz	1,193
	schwefelsauren Baryt	1,071.
II.	Angewandte Substanz	1,100
	Wasser	0,164
	Kohlensäure	0,179
	Substanz	1,808
	schwefelsauren Baryt	1,522
	Substanz	1,527
	olivenfarbenes Oxyd	0,830.

Diese Zahlen führen zu der folgenden Formel:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
$2SO_3$	= 1002,0	31,2	30,8	28,9
$(U_2O_2)O$	= 1800,0	56,2	56,7	55,0
C_2	= 150,0	4,6	3,9	4,4
H_4	= 50,0	1,5	1,6	1,6
O_2	= 200,0	6,5	7,0	10,1
	3202,0	100,0	100,0	100,0.

Die Schwefelsäure des Salzes No. I. wurde durch Verdampfen der Auflösung bei Gegenwart von Salpetersäure bis zur Trockne erhalten; No. II. durch Verbrennen des schwefelsauren Doppelsalzes mit dem Fünffachen seines Gewichtes von einem Gemenge aus kohlensaurem Natron, Salpeter und Seesalz.

Der kleinen Differenzen, welche zwischen der Rechnung und den Versuchen stattfinden, ungeachtet, und welche von der Schwierigkeit, dieses Salz in einem vollkommenen Zustande der Reinheit und Trockenheit darzustellen, herrühren, ist die Zusammensetzung dieses Salzes offenbar die folgende, welche zugleich die aller neutralen schwefelsauren Methyloxyd-Doppelsalze ist:

$$(U_2 O_2) O, C_2 H_3 O, HO.$$

Diese Zusammensetzung scheint mir die Frage über den Sättigungsgrad der Uranoxydsalze zu entscheiden, denn man kennt gar keine basischen schwefelsauren Methyloxyd-Doppelsalze, und wenn man dazu berücksichtigt, dass ein Gemenge dieses Salzes mit Schwefelsäure, welches ein anderes Verhältniss der Säure zum Oxyd hat als die obige Verbindung, durch Barytsalze gefällt wird, so geht daraus zugleich hervor, dass auch keine andere Verbindung dieser Körper unter einander existirt, welche mehr Säure enthält. Ohnehin krystallisirt das obige Salz aus seiner Lösung vollständig.

Weinsaures Uranoxyd.

Durch die gründlichen Untersuchungen mehrerer Chemiker, namentlich die von Dumas und Piria, haben diese merkwürdigen Salze eine besondere Wichtigkeit bekommen, was mich bestimmte, dieser Verbindung viel Zeit und Sorgfalt zu widmen, so wie derjenigen, welche aus ihr durch Vereinigung mit weinsaurem Antimonoxyd entsteht.

Ich verdanke Jacquelain die Kenntniss eines Vorganges, nach welchem man das Uranoxyd sehr leicht darstellen kann. Dieses Verfahren ist viel einfacher als das von Ebelmen und Malaguti angegebene und besteht darin, das Uranoxyd durch eine sehr gemässigte Hitze zu zersetzen; man trocknet zu dem Ende das Salz über freiem Feuer in einer Platin- oder Porcellanschale, man kann es selbst theilweise sich zersetzen lassen; darauf pulvert man es und bringt es in weite Röhren, welche an einem Ende verstopft sind, und erhitzt im Oelbade bis auf unge-

führ 250 Grad. Diese Temperatur behält man so lange bei, bis keine sauren Dämpfe von dem salpetersauren Salze mehr entweichen. Es bleibt ein chamoisgelbes Oxyd zurück. Man überzeugt sich von seiner Reinheit durch die schärfsten Reagentien auf Salpetersäure.

Bringt man dieses Oxyd mit einer Lösung von Weinsäure in Wasser zusammen, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche durch Concentriren unmittelbar einen krystallinischen Absatz von weinsaurem Uranoxyd fallen lässt. Die kalte Mutterlauge, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, liefert noch Krystalle mit einem grösseren Wassergehalt.

Die Analyse dieser beiden Salze gab die folgenden Resultate:

In der Kälte krystallisirtes Salz, an der Luft getrocknet:

I.	Angewandtes Salz	1,844	
	olivenfarbenes Oxyd	1,060	= 58,5 gelbes Oxyd in Proc.
	Angewandtes Salz	2,540	
	Wasser	0,544	= 2,38 Wasserstoff.
	Kohlensäure	0,919	= 9,86 Kohlenstoff.
II.	Angewandtes Salz	2,649	(Salz einer 2. Darstellung)
	olivenfarbenes Oxyd	1,524	= 58,6 gelbes Oxyd.
III.	Angewandtes Salz	3,055	
	olivenfarbenes Oxyd	1,761	= 58,7 gelbes Oxyd.
	Angewandtes Salz	4,397	
	dasselbe	3,942	nach dem Erhitzen bis auf 130 Grad so lange bis der Verlust constant blieb.

Verlornes Wasser 0,355 = 10,3 Procent. Dieses Salz war in der Kälte im leeren Raume krystallisirt. Die Krystalle blieben 24 Stunden lang an der Luft.

IV.	Angewandtes Salz	2,026	
	olivenfarbenes Oxyd	1,142	= 57,4 Procent.

Drei Tage lang der Luft ausgesetzt, hat dieses Salz 1,87 Procent Wasser verloren, welches zeigt, dass es nicht hinreichend trocken war; diess führt auf die vorhergehende Zahl 58,5 zurück. Dasselbe Salz, welches 57,4 Procent Uranoxyd gegeben hatte, verlor 11,76 Procent Wasser beim Trocknen in einer Temperatur von 130°. Es enthält daher 65,0 Proc. gelbes Salz.

V. Angewandtes Salz 1,456
olivenfarbenes Oxyd 0,838 = 58,6 gelbes Oxyd.

Weinsaures Uranoxyd, im leeren Raume getrocknet bis das Gewicht unveränderlich wurde:

VI. Angewandtes Salz 2,858
olivenfarbenes Oxyd 1,835 = 65,2 gelbes Oxyd.

Angewandtes Salz 1,534
Wasser 0,205 = 1,5 Wasserstoff.
Kohlensäure 0,608 = 10,8 Kohlenstoff.

VII. Ein anderes Salz, wovon die eine Menge sich während des Abdampfens, die andere beim Erkalten ausgeschieden hatte:

Angewandtes Salz 1,360
olivenfarbenes Oxyd 0,833 = 62,4 Uranoxyd.

1,330 desselben Salzes verloren in einem Bade von 140° 0,059 Wasser oder 4,44 Procent. Mit dieser Correction enthielt das Salz 65,1 gelbes Oxyd. Dasselbe wiederum 4 Stunden lang dem Bade von 140° ausgesetzt, hatte nichts verloren.

Angewandtes Salz 2,411
Wasser 0,284 = 1,4 Wasserstoff.
Kohlensäure 0,902 = 10,9 Kohlenstoff.

VIII. Weinsaures Salz, welches sich in der Hitze ausgeschieden hatte; die Krystallkruste wurde unmittelbar angewandt und an der Luft getrocknet:

Angewandtes Salz 1,640
olivenfarbenes Oxyd 1,045 = 64,9 gelbes Oxyd.

Dasselbe auf 150° im Oelbade in einem trocknen Luftstrome erhitzt:

Angewandtes Salz 1,994
Verlust 0,021 = 1,05 Procent.

Dieser Verlust führt auf die obige Quantität von 65,6 Proc. Uranoxyd.

Die obigen Analysen wurden nach anderen und noch zahlreicheren gemacht, welche für die Quantitäten von Uranoxyd, Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen lieferten, die innerhalb der in den angegebenen Resultaten erhaltenen Grenzen schwankten. Es ist mir jetzt vollkommen klar, dass ich Gemenge von wasser-

freiem Salze und wasserhaltigem studirte, indem ich von vorn herein den nicht häufig vorkommenden Umstand, dass ein Salz verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten kann, je nachdem es aus heisser oder kalter Lösung krystallisirt, nicht beachtete.

Die Zusammensetzung des in der Kälte krystallisirten Salzes ist:

C_8	= 600,0	10,9
H_{12}	= 150,0	1,3
O_{18}	= 1800,0	22,2
$2\,U_2\,O_3$	= 3600,0	65,6
	6150,0.	100,0.

Das weinsaure Salz, welches aus heissen Flüssigkeiten krystallisirt, oder welches durch Trocknen des vorhergehenden Salzes entsteht, gleichgültig ob im leeren Raume oder im Bade von 150°, führt zu der Formel:

C_8	= 600,0	10,9
H_6	= 75,0	1,3
O_{12}	= 1200,0	22,2
$2\,U_2\,O_3$	= 3600,0	65,6
	5475,0	100,0.

Das wasserhaltige Salz, welches 10,9 Procent Wasser oder 6 Atome verliert, giebt die Zusammensetzung des zweiten weinsauren Salzes.

Die vorigen Berechnungen stimmen so gut wie möglich mit den Versuchen. Indem das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Salz $C_8\,H_6\,O_{12}$, $2\,(U_2\,O_2)\,O$, $2\,HO$ ist, wird das trockne oder das, welches aus heisser Lösung krystallisirt, $= C_8\,H_6\,O_{12}$, $2\,(U_2\,O_2)\,O$.

Es war unmöglich, aus diesem Salze noch mehr Wasser auszutreiben, selbst bei 200°, wobei es durchaus keine Veränderung erleidet.

Diese Analysen zeigen, dass das weinsaure Uranoxyd seiner Zusammensetzung nach in die Reihe der gewöhnlichen weinsauren Salze gehört, wenn man zulässt, dass das Uranoxyd sich wie ein Oxyd mit 1 At. Sauerstoff verhalte. Es entspricht dem neutralen weinsauren Kali und dem Weinstein.

Weinsaures Uranyloxyd- und Antimonoxyd-Doppelsalz.

Die in jeder Hinsicht merkwürdigste Verbindung, welche ich erhielt und welche die besondere Abweichung des Uranoxyds darlegt, ist die, welche ich durch Zusammenbringen von salpetersaurem Uranoxyd und gewöhnlichem Brechweinstein hervorbrachte.

Vermischt man die kalten Lösungen dieser beiden Salze, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag von hellgelber Farbe, in heissem Wasser löslich. Plötzliches Abkühlen derselben Flüssigkeit, die ihn gelöst hat, bringt ihn wieder als opalisirenden Niederschlag hervor. Dieser aber verwandelt sich nach Verlauf einiger Zeit in eine seidenglänzende und strahlig-krystallinische Masse. Wenn das Erkalten langsam stattfindet, durch Darstellung einer grossen Quantität des Salzes, so setzen sich die Krystalle an den Wänden des Gefässes, welches die heisse Lösung aufnahm, ab.

Zwei heisse Lösungen, die eine von 3 Theilen Brechweinstein, die andere von 1 Theile salpetersaurem Uranoxyd, lieferten bei ihrer Mischung eine reichliche Menge derselben Verbindung.

Das Salz ist so wenig in Wasser löslich, dass seine heisse Lösung, welche schön gelb ist, beim Erkalten fast farblos wird, indem sie eine fast vollständige Ausscheidung des Salzes dadurch anzeigt. Man kann es daher durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser reinigen.

Zersetzt durch eine solche Hitze und in Gefässen, welche den freien Zutritt der Luft nicht gestatten, wird das Salz braun und verbreitet einen starken Geruch, wie Caramel; ist die Temperatur bis zur anfangenden Rothglühhitze gestiegen und so lange beibehalten, bis sich kein Gas mehr entwickelt, so bleibt eine schwarze Substanz, bestehend aus Kohle, Uranoxydul und metallischem Antimon; lässt man dieses Product völlig erkalten, so verbrennt es mit einem ausnehmenden Glanz, wenn man es wieder an die Luft bringt. Es schien mir nicht unmöglich, ungeachtet der Ansicht derjenigen Chemiker, welche in dem Uranoxydul nichts weiter als eine gewöhnliche Basis erkennen wollen, dass sich hier eine Verbindung von diesem Oxydul und metallischem Antimon gebildet habe.

Diese Frage werde ich aufklären.

Die angestellten Analysen waren mit dem Salze sehr zahlreicher Darstellungen ausgeführt; diese Salze enthielten kein Kali. Einige dieser Analysen gaben geringe Unsicherheiten, welche darin begründet sind, dass dieses Salz efflorescirt und dass es seiner Vertheilung wegen nicht gestattet, leicht den Augenblick, wo es trocken ist und nicht bereits zu effloresciren angefangen hat, zu erkennen.

Ich habe ausgemittelt:

1) Die Wassermenge, welche das Salz im leeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur verliert.

2) Seine Elementarzusammensetzung im krystallisirten Zustande.

3) Seine Elementarzusammensetzung, nachdem es im leeren Raume vom Krystallwasser befreit war.

4) Den ganzen Wasserverlust, den das Salz erleidet, wenn man es auf 200° erhitzt.

5) Die Wassermenge, welche das im leeren Raume getrocknete Salz bei derselben Temperatur verliert.

6) Die Elementarzusammensetzung, nachdem es alles Wasser, was es bei 200° verlieren kann, abgegeben hatte.

I. 1,579 des Salzes *A.*, an der Luft getrocknet, verloren im trocknen leeren Raume 0,416 Wasser oder erlitten 11,7 Wasserverlust.

6,330 des Salzes *B.* (anderer Darstellung), an der Luft getrocknet, verloren im trocknen und leeren Raume 0,752 oder 11,7 Procent.

13,832 des Salzes *C.* verloren im trocknen leeren Raume 1,645 oder 11,89 Proc.

II. 2,081 des Salzes *A.* gaben 0,460 Wasser = 2,45 Wasserstoff und 0,736 Kohlensäure oder 9,64 Kohlenstoff.

2,339 desselben Salzes gaben 0,820 Schwefelantimon = 30,3 Antimonoxyd.

2,625 desselben Salzes gaben 0,730 grünes Oxyd = 28,3 Uranoxyd.

III. 3,387 des Salzes *D.*, drei Tage lang im trocknen leeren Raume ausgetrocknet, gaben 0,417 Wasser = 1,3 Wasserstoff; 1,369 Kohlensäure = 11,0 Kohlenstoff.

2,737 desselben Salzes gaben 1,070 Schwefelantimon = 33,7 Antimonoxyd.

1,747 desselben Salzes gaben 0,553 olivenfarbenes Oxyd = 32,2 gelbes Uranoxyd.

IV. 4,637 des Salzes *B.*, an der Luft getrocknet und bis auf 200° im trocknen Luftstrome in einem Oelbade erhitzt, verloren 0,890 Wasser = 19,1 Proc.

Um zu sehen, ob dieses bei so hoher Temperatur getrocknete Salz noch Weinsäure enthalte, wurde es durch Einfach-Schwefelkalium zersetzt. Die hieraus erhaltene Lösung des Kalisalzes gab bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Weinstein.

6,112 des lufttrocknen Salzes verloren bei 200° 1,148 oder 18,78 Procent.

7,373 des lufttrocknen Salzes verloren bei 200° 1,377 oder 18,6 Procent.

Es wurde nun bis auf 210° erhitzt, ohne Vermehrung des Wasserverlustes. Ein schwacher Geruch nach Caramel zeigte eine anfangende Veränderung an.

V. 11,111 des Salzes *B.*, welche schon 11,7 Procent Wasser im trocknen leeren Raume verloren hatten, lieferten bei 200° einen neuen Verlust von 0,882 oder 7,9 Procenten.

14,794 des Salzes *C.*, vorher im leeren Raume getrocknet, verloren bei 215° 1,190 Wasser oder 8,0 Procent.

Das Austrocknen geschah in einem Oelbade mit Hülfe eines Stromes von trockner Kohlensäure. Es war ein schwacher Geruch nach Caramel bemerkbar.

Indem ein Theil dieses Salzes, welches bereits 8 Procent Wasser verloren hatte, auf 242° erhitzt wurde, entwickelte sich deutlicher Geruch nach Caramel, das Salz wurde braun und hatte noch 2 Proc. Wasser verloren; bis auf 270° erhitzt, wurde seine Farbe unter fortwährendem Wasserverluste noch mehr braun; das rückständige Salz enthielt noch Wasserstoff, denn es lieferte noch Wasser beim Glühen im Glasrohr. Man kann also nicht allen Wasserstoff als Wasser austreiben.

VI. 3,258 des Salzes *C.* hatten 11,0 Procent Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume verloren, und 8,0 Proc. des schon im leeren Raume getrockneten Salzes beim Behandeln

bei 200°, und gaben 0,202 Wasser = 0,68 Wasserstoff; 1,3
Kohlensäure = 11,63 Kohlenstoff.

2,690 eines andern Salzes (welches 18,78 Procent Was
bei 200° verloren hatte) gaben 0,178 Wasser = 0,72 Was
stoff; 1,133 Kohlensäure = 11,48 Kohlenstoff.

Aus diesen Zahlen gehen die folgenden Formeln hervor.

Das Salz an der Luft getrocknet und nicht efflorescirt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	= 600,0	9,4	9,6
H_{13}	= 162,5	2,5	2,4
O_{19}	= 1900,0	30,0	31,4
U_2O_3	= 1800,0	28,2	28,3
Sb_2O_3	= 1912,0	29,9	30,3
	6374,5	100,0	100,0.

Das efflorescirte oder im leeren Raume getrocknete Salz:

		Berechnet.	Gefunden.
C_8	= 600,0	10,7	11,0
H_6	= 75,0	1,3	1,3
O_{12}	= 1200,0	21,6	21,7
U_2O_3	= 1800,0	32,2	32,3
Sb_2O_3	= 1912,0	34,2	33,7
	5587,0	100,0	100,0.

Und für das bei 200° getrocknete Salz:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_8	= 600,0	11,67	11,63	11,48
H_2	= 25,0	0,48	0,68	0,72
O_8	= 800,0			
U_2O_3	= 1800,0	87,85	87,69	87,80
Sb_2O_3	= 1912,0			
	5137,0	100,00	100,00	100,00.

Dieses letztere Salz enthält mithin die Weinsäure in dem
ben Zustande als der Brechweinstein, welcher nach Dumas u
Piria nach dem Trocknen bei 200° die folgende Zusamm
setzung hat:

$$C_8 H_2 O_8, Sb_2O_3, KO.$$

Und man muss zugestehen, dass das Uranoxyd U_2O_3 in dem igen Salze die Rolle des Kali's vertritt.

Ich kann nicht erwarten, einen bessern Beweis für die Anhme der Rolle, welche ich diesem Oxyde zuerkannt habe, auffinden, oder wenigstens für die merkwürdige Ausnahme von n Regeln der Sättigungscapacität bei den Oxyden.

Es ist leicht einzusehen, dass alle Formeln, welche vorherngen, genau mit den Angaben stimmen. Das im leeren Raume ystallisirte Salz, welches alles Wasser der krystallisirten Weinure $C_8H_6O_{12}$ enthält, muss der Rechnung nach 8,0 Procent asser verlieren, wenn man es bei 200° trocknet. Der Versuch b 7,9 und 8,0.

Stellt man das krystallisirte und nicht efflorescirte Salz durch : Formel: $C_8H_2O_8$, U_2O_3, Sb_2O_3, $4HO + 7HO$ dar, so ben die 7 Atome Wasser, welche es beim Trocknen im leeren ume verliert, der Rechnung nach einen Verlust von 12,3 Proc., r Versuch gab 11,7 und 11,9. Die kleine Abweichung darter rührt daher, dass das Salz während der Zeit, die man zum strocknen an der Luft für nöthig hält, schon etwas efflorescirt.

Endlich muss dieses nicht efflorescirte Salz, auf 200° erhitzt, nn es alles Wasser oder 11 Atome verliert, einen Verlust von ,3 Procenten geben. Der Versuch gab 19,1, 18,73 und 18,6, lche Zahlen um so mehr mit der Rechnung stimmen, je mehr Salz schon ein wenig efflorescirt war.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate lässt nichts zu wünen übrig. Es scheint mir ausserdem, dass die Folgerungen, man daran knüpfen kann, es erlauben, ihnen eine allgemeie Interpretation zu geben, indem wir annehmen, dass ein yd mit 3 At. Sauerstoff, welches neutrale Salze bildet, indem sich mit 1 At. Säure verbindet, nicht eine so grosse Ausnahme , dass man dasselbe nicht voraussetzen dürfe. Lässt man B. zu, dass das Antimonoxyd diese Eigenschaft mit dem Uranyd theilt, so befindet man sich im Bereiche der Thatsachen und n lässt die Schwierigkeiten, welche sich herausstellen, wenn n diese Verbindungen als basische betrachtet, verschwinden, il sie neutral und sogar sauer auf Reagenzpapiere wirken und e vorzüglichsten Eigenschaften der ausgemacht neutralen Salze llen. Man gelangt hierdurch dahin, die Analyse des Brechinsteins mit seinen Charakteren in Einklang zu bringen und

eine Frage zu lösen, welche die geistreichsten Chemiker unent-schieden gelassen haben. Die weinsauren Salze bekommen so eine unerwartete Einfachheit, indem der Brechweinstein eine Zu-sammensetzung wird, welche dem neutralen weinsauren Kali und dem Weinstein entspricht.

So hat man, die Weinsäure als zweibasisch betrachtet, die folgende Reihe:

$C_8 H_2 O_8 + 4 HO$ = krystallisirte Weinsäure,
$+ KO + 3 HO$ = Weinstein,
$+ 2 KO + 2 HO$ = neutrales weinsaures Kali,
$+ 2 NH_4O + 2 HO$ = neutrales weinsaures Ammoniak,
$+ KO + (Sb_2 O_2) O + 2 HO$ = Brechweinstein, bei 100° getrocknet,
$+ KO + (Sb_2 O_2) O$ = Brechweinstein, bei 200° ge-trocknet,
$+ (U_2 O_2) O + (Sb_2 O_2) O + 4 HO$, bei gewöhnlicher Tem-peratur im leeren Rau-me getrocknet,
$+ (U_2 O_2) O + (Sb_2 O_2) O$, dasselbe Salz, bei 200° ge-trocknet,
$+ (U_2 O_2) O + (Sb_2 O_2) O + 4 HO$ = weinsaures Uran-oxyd, bei 150° getrocknet.

Dieselbe Einfachheit stellt sich heraus, wenn man den Brech-weinstein als ein Doppelsalz betrachtet, wie man es vor einigen Jahren that, oder vielmehr, wenn man zulässt, dass der Wasser-stoff in den Säuren und organischen Körpern ersetzt sein kann durch Metalle oder andere zusammengesetzte Radicale.

Nach dieser Hypothese würde man haben:

$C_8 H_6 O_{12}$ = krystallisirte Weinsäure,
$C_8 (H_5 K) O_{12}$ = Weinstein,
$C_8 (H_4 K_2) O_{12}$ = neutrales weinsaures Kali,
$C_8 (H_4 K_2) O_{12}$ = Brechweinstein, bei 100° getrocknet,
$C_8 (H_2 K, Sb_2 O_2) O_{10}$ = Brechweinstein, bei 200° getrocknet,
$C_8 (H_2, U_2 O_2, Sb_2 O_2) O_{10}$ = weinsaures Uranoxyd- und Antimon-oxyd-Doppelsalz.

Man sieht mithin, dass $Sb_2 O_2$ und $U_2 O_2$ in diesen Formen 1 Aeq. Kali ersetzen. Die Art, das Antimonoxyd und Uranoxyd

ıchten, ist die einzige, welche es gestattet, die so umfas- Ideen von Davy und Dulong anzuwenden, was gewiss ringerer Beweis zu ihren Gunsten ist.

: anderen Verbindungen des Antimonoxyds erklären sich leicht nach derselben Hypothese.

em man in der That dieses zusammengesetzte Radical welches man noch nicht isolirt hat und das man vielleicht emals isoliren wird, annimmt, erhält man für die Zusam- ung des Algarothpulvers, dessen Zusammensetzung nach elle und Malaguti

$$2\, Sb_2O_3 + Sb_2Cl$$

Formel: $(Sb_2O_2)\,Cl$,

das Antimonylchlorür dem Uranylchlorür $(U_2O_2)\,Cl$ ent-

ist möglich, dass die Verschiedenheiten des Kermes von :hwefelverbindung $(Sb_2S_2)\,S$ abzuleiten sind, welche dem ıpulver entspricht. Man kann so einige Resultate erklä- lche man durch die Analyse erhielt.

llich existirt ein drittes Oxyd, das Wismuthoxyd, welches das Uranoxyd zu verhalten scheint.

llt man nämlich, wie dieses seit Kurzem geschehen, das ıoxyd durch Bi_2O_3 dar, so ist das neutrale salpetersaure ıoxyd $Bi_2O_3 \cdot NO_5$, 3 HO. Es ist sehr wahrscheinlich, genaues Studium dieses Oxyds neue Beweise zu Gun- ;er Theorie liefern werde.

kurz zusammen zu stellen, so unterscheiden sich das 'd, Antimonoxyd und Wismuthoxyd von andern Oxyden At. Sauerstoff, von der Thonerde, Chromoxyd und Eisen- mentlich durch die Eigenschaft, mit einem einzigen Atom in neutrales Salz zu bilden. Dieser Unterschied gilt auch)oppelsalze, und während der Kalialaun

$$KO\,SO_3 + 3\,SO_3,\ Al_2O_3 + 24\,HO$$

st das schwefelsaure Uranoxyd-Kali

$$KO\,SO_3 + SO_3,\ U_2O_3 + 2\,HO.$$

; man nun auch immerhin diese Thatsachen, die nicht bestreiten sind, auslegen möge, so lassen sie unsere nen Regeln für die Zusammensetzung der Salze im Stiche, bestehe auf der Annahme, dass diese Gesetze nicht mehr

so unangefochten stehen bleiben können, und dass man die Existenz oxydirter Radicale, wie ich sie in dieser Arbeit vorgeschlagen habe, zulassen müsse.

XVIII.
Untersuchung über eine neue Classe von Salzen.

Von

Edm. Frémy.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. 3. Année. Novbr.* 1844.)

Pelouze lehrte in seiner Abhandlung über die Nitrosulphate die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salze kennen, welche durch Absorption des Stickoxydgases durch die schwefligsauren Salze entstehen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure auf die schwefligsauren Salze ist dagegen bisher nicht Gegenstand des Studiums gewesen; die vorliegende Arbeit behandelt denselben, sie enthält die Hauptcharaktere der Körper, welche ich entdeckt habe, und lässt sie, so weit sie theoretisch wichtig sind, in ihrer Bedeutung erkennen.

Lässt man in eine concentrirte Kalilösung schweflige Säure und salpetrige Säure treten, so zersetzen sich diese beiden Säuren nicht, wie man glauben könnte, unter Bildung eines schwefelsauren Salzes und Stickoxydgas, sondern sie treten vielmehr zu einer neuen Säure zusammen, welche als Elemente schweflige Säure, salpetrige Säure und Wasser enthält und mithin aus Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist.

Ich nenne diese Säure *Sulphammonsäure*, um zugleich an ihre Zusammensetzung und Zersetzungsweise in Schwefelsäure und Ammoniak, welche diese Säure am meisten charakterisirt, zu erinnern.

Die sulphammonsauren Salze kann man auf folgende Weise erhalten:

Die mit alkalischer Basis entstehen, wenn man in eine Lösung *derselben* schweflige Säure und salpetrige Säure treten lässt,

aus Stärke und Salpetersäure entwickelt. Untersalpeter-
irkt, auf diese Weise angewandt, eben so.

beste Darstellungsweise dieser Verbindung besteht in-
larin, dass man in die zuvor alkalisch gemachte Auflösung
lpetrigsauren Salzes schweflige Säure leitet.

· wenige Salze kann man leichter als diese darstellen, in
ı Stunden kann man sich mehrere hundert Grammen des
monsauren Kali's oder Ammoniaks verschaffen.

Sulphammonsaures Kali.

st man einen Strom von schwefligsaurem Gase in eine
ıg von salpetrigsaurem Kali treten, so trübt sich die
:eit bald und es scheiden sich lange seidenartige Nadeln
hammonsaurem Kali ab, welche in kalihaltendem Wasser
islich sind. Auch kann man dasselbe Salz durch Wech-
tzung erhalten, indem man sulphammonsaures Ammoniak
m Kalisalze behandelt.

sulphammonsaure Kali ist weiss, wenig in Wasser lös-
i gewöhnlicher Temperatur zu $\frac{1}{50}$. Es hat keine Wir-
f Pflanzenfarben, keinen Geschmack und keine Eigen-
mit den Säuren des Schwefels und des Stickstoffes

folgende Formel, welche dem Salze entspricht, macht
rzüglichsten Reactionen verständlich:

$$7\,SO_3\,(SO_2\,NH_2),\ 4\,KO + 3\,HO,$$

lruck, welcher als die Verbindung von Schwefelsäure
hamid erscheint.

ge Chemiker lassen die Ansicht zu, dass die Verbindung
ı sich mit Schwefelsäure verbinden und zusammengesetz-
ren bilden könne. Die Sulphammonsäure gehört nun in
ıe Classe von Säuren, auf welche Persoz und Laurent
gs aufmerksam gemacht haben.

ist nun leicht einzusehen, was für eine Zersetzung Was-
dem sulphammonsauren Kali veranlassen müsse; denn
ınnt leicht, dass die Elemente von Wasser genügend sind,
s schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak zu

e Umsetzung ist der hervorstechendste Charakter dieser
ılze. Lässt man sulphammonsaures Kali nur einige Se-

cunden mit Wasser sieden, so nimmt die vorher neutrale Flü
keit sogleich eine saure Reaction an und enthält nun saures sch
felsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak.

Wie sich das Salz zu kaltem Wasser verhält, werde ich
ter unten zeigen; trocken erhält es sich eine Zeit lang, abei
der Zeit verwandelt es sich in schwefelsaures und Ammoniak

Die krystallisirte Säure, zum Rothglühen erhitzt, giebt
selben Producte als schwefelsaures Ammoniak und zweil
schwefelsaures Kali.

Sulphammonsaures Ammoniak.

Die Analyse dieses Salzes stellt die Zusammensetzung
Kalisalzes fest. Das sulphammonsaure Ammoniak hat die For

$$7\,SO_3\,(SO_2\,NH_2)\,4\,NH_3,\ HO.$$

Es ist weiss, viel leichter als das Kalisalz in Wasser lö
zersetzt sich unter denselben Umständen wie das sulpham
saure Kali in saures schwefelsaures Salz. Ein Ueberschus
Ammoniak giebt demselben mehr Festigkeit.

Es kann dazu dienen, das Kalisalz durch Wechselzerset
zu erzeugen, welches sich in diesem Falle in langen perlm
glänzenden Nadeln niederschlägt.

Sulphammonsauren Baryt, Kalk und Strontian kann man
Wechselzersetzung erhalten; sie sind sehr schwer löslich
fallen als krystallinisches Pulver nieder. Es ist schwer, s
trocknen, denn es ereignet sich oft, dass sie sich in schwefe
res Salz, schwefelsaures Ammoniak und freie Schwefelsäure
setzen. Es scheint, dass das Natronsalz sich nicht leicht erh
lässt.

Sulphammonsaures Bleioxyd erhält man durch Wechs
setzung bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an
moniak.

Die übrigen Sulphammonate sind in Wasser löslich.

Sulphammonsäure.

Man kann diese Säure isoliren, indem man sulphammons
Baryt oder sulphammonsaures Bleioxyd mit verdünnter Schw
säure behandelt. Auf solche Weise erhält man eine in W
lösliche Säure, welche einen sehr sauren Geschmack und
Reaction besitzt, und welche, mit Basen zusammengebracht,

ammonsaure Salze reproducirt. Sie verwandelt sich in kaltem Wasser sehr schnell in schwefelsaures Ammoniak und Schwefelsäure.

Neue Salze, welche durch Einwirkung von Wasser auf sulphammonsaure Salze entstehen.

Ich habe oben bemerkt, dass die sulphammonsauren Salze, wenn sie mit Wasser gekocht werden, schwefelsaures Salz und Ammoniak geben. Bevor sie indessen diese Grenze erreichen, durchlaufen sie verschiedene Bildungsreihen neuer Salze, deren Zusammensetzung und Eigenschaften ich noch anzugeben habe.

Lässt man ein sulphammonsaures Salz einige Stunden mit kaltem Wasser in Berührung, so tritt saure Reaction ein, die Lösung enthält ein Bisulphat und es setzt sich ein neues Salz ab, welches die grösste Analogie hat mit den Sulphammonaten; ich nenne diese neue Classe von Salzen *Sulphamidate*.

Kalisulphamidat.

Ueberlässt man sulphammonsaures Kali einige Stunden hindurch sich selbst, oder besser, behandelt man dasselbe Salz mit Wasser von 60—70°, so erhält man fast augenblicklich schöne Krystallblätter des Salzes. Die Mutterlauge ist sehr sauer und behält zweifach-schwefelsaures Kali in Auflösung. Die Formel dieses Salzes ist:

$$5\,SO_3\,(SO_2\,NH_2)\,3\,KO.$$

Verglichen mit der folgenden:

$$7\,SO_3\,(SO_2\,NH_2)\,4\,KO + 3\,HO,$$

welche das sulphammonsaure Salz darstellt, zeigt sie, dass sich diese beiden Salze nur durch 1 At. saures schwefelsaures Kali unterscheiden.

Das Kalisulphamidat ist weiss, wenig in Wasser löslich, welches nur $\frac{1}{60}$ davon bei gewöhnlicher Temperatur auflöst. Es hat einige Charaktere mit dem sulphammonsauren Kali gemein. Es zersetzt sich, auf dieselbe Weise mit heissem Wasser behandelt, in saures schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak.

Das Salz enthält kein Krystallwasser und kann sich deshalb unverändert erhalten; beim Erhitzen bis zum Rothglühen zersetzt

es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, Ammon
und Schwefel.

Eben so bereitet man das *Ammoniaksulphamidat*, indem n
sulphammonsaures Ammoniak einige Stunden mit kaltem Was
in Berührung lässt. Dieses Salz ist sehr leicht löslich und k
als ein Reagens auf Kali benutzt werden, indem es aus Kalisal
die vorige, wenig lösliche Verbindung niederschlägt.

Die Sulphamidate des Baryts, Kalkes und des Strontians
hält man durch Wechselzersetzung; sie sind im Allgemeinen c
stanter als die sulphammonsauren Salze.

Man sieht hieraus, dass die salpetrige Säure und die Un
salpetersäure eine ganz besondere Wirkung auf die schweflig
ren Salze ausüben, die von der der übrigen Oxydationsstufen
Stickstoffes ganz verschieden ist. Denn die Salpetersäure
wandelt die schwefligsauren Salze in schwefelsaure und entwic
daraus rothes Gas.

Das Stickoxydgas wird unversehrt von den schwefligsa
Salzen absorbirt und giebt Veranlassung zu den Nitrosulpha
während die salpetrige und Untersalpeter-Säure eigenthüml
Säuren bilden, welche Schwefel, Sauerstoff, Wasserstoff, St
stoff enthalten und mit Wasser Schwefelsäure und Ammoniak
den. Diese Verbindungen haben Vieles gemein mit denjen
Körpern, welche bei Einwirkung von Ammoniak auf wasserl
Schwefelsäure entstehen und welche mit so grosser Sorgfalt
H. Rose und Jacquelain untersucht wurden.

Die merkwürdige Bildung von Ammoniak, bei Einwirk
von salpetriger Säure auf schwefligsaure Salze, lässt sich
leicht an frühere Beobachtungen anknüpfen.

Man weiss ja, dass bei Einwirkung von Salpetersäure
manche Metalle und organische Stoffe Ammoniak gebildet v
Eben so erinnere ich an die Beobachtung von Pelouze
Boudet, wonach sich beim Festwerden mancher Oele d
salpetrige Säure ein Körper bildet, welcher mit den Amiden
viele Eigenschaften theilt.

Ich werde den Gegenstand dieser Abhandlung noch einer
fassenderen Untersuchung unterwerfen, um die Art und W

r Einwirkung der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure auf rschiedene Körper auszumitteln, und dieselbe in meiner nächsn Abhandlung bekannt machen.

XIX.

eschreibung des Natterer'schen Apparates zur arstellung der Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls im flüssigen und festen Zustande.

Mit einer Kupfertafel.

Die Leser kennen bereits aus einer im XXXI. Bande, S. 375 J. gegebenen Nachricht die Erfindung des Hrn. J. Natterer Wien, die Kohlensäure, so wie das Stickstoffoxydul mittelst ner Compressionspumpe tropfbar-flüssig darzustellen. Wir eilen in Folgendem eine Beschreibung und Abbildung des Apırates mit, wie derselbe von Hrn. Mechanikus Krafft in Wien ısgeführt wird, und fügen der Beschreibung einen Abdruck der ebrauchs-Anweisung des Apparates bei.

Taf. I. *A* ist eine Röhre, auf der einen Seite mit einer hraube versehen, deren conisches Ende in die Oeffnung *b* des ampenstiefels *B* luftdicht eingepasst ist und mittelst der Mutter, e sich in dem Ringe *A'* befindet, fest angezogen wird; das ıdere Ende von *A* ist mit Kerben versehen, um einen Schlauch efestigen zu können, der mit einem Behälter, worin sich das ı comprimirende Gas befindet, verbunden ist; die Oeffnung von . beträgt im Durchmesser ungefähr 2 Par. Lin.

B ist der Pumpenstiefel, ein eisernes Rohr, 20 Zoll lang, essen Oeffnung, 6 Linien im Durchmesser, genau ausgeschliffen; ie äussere Stärke der untern Hälfte ist 9—10''', die der obern 2—13'''; in der Mitte hat er eine Schraube, wodurch er mit ler Mutter *B'* am Gestelle befestigt ist.

Im Innern des Stiefels befindet sich der Kolben *C*, bestehend aus einer Kappe von Juchten-Kernleder, die auf der Kolbenstange *D*, zwischen der Scheibe *c* und der Mutter *c'*, befestigt ist. *E* ist eine Stopfbüchse und dient dazu, den Behälter beim Auf- und

Niedergehen des Kolbens von der äussern Luft abzusperren; die Kolbenstange muss deshalb gut abgedreht und geschliffen sein.

Durch Umdrehen des Krummzapfens *G'*, dessen Bewegung durch den Schlitten *F* in eine geradlinige fortgepflanzt wird, wird das Auf- und Niedergehen des Kolbens bewirkt, und zwar so, dass er am höchsten Puncte mit dem Stiefel abschneidet, und beim niedrigsten ungefähr 1 Zoll unter der Oeffnung *b* sich befindet.

G ist ein Gefäss von Schmiedeeisen, unten mit einem sich nach innen öffnenden Ventile, oben mit einem Hahne versehen; es ist 1 Fuss hoch, im grossen Durchmesser 4, im kleinen 2 Zoll; die Blechstärke ist 2—3 Linien. Das Ventil ist kugelförmig und besteht aus Scheiben von gutem Leder; der Hahn *g* besteht aus einem in das Gefäss fest eingeschraubten Stück, worin sich eine Schraube, unten mit einem Conus versehen, befindet, der gut eingeschliffen ist. Das Röhrchen *g'* dient nun dazu, die Luft ausströmen zu lassen; die Oeffnung beträgt die Stärke eines Pferdehaares; das Aeussere von *g'* passt in das Röhrchen *l*, welches sich am Gefässe *L* befindet.

L ist ein aus 2 halbkugelförmigen Theilen bestehendes Gefäss von dünnem Messing, welche zusammengesteckt und durch 2 Bügel *l'* zusammengehalten werden; am Boden derselben befinden sich kleine Löcher. *m* ist eine Feder, auf welche das Gas zunächst strömt, um den Druck auf die Seitenwände unschädlich zu machen.

H ist ein kupferner Behälter für Wasser oder Eis, um den obern Theil des Stiefels und den Recipienten abzukühlen.

Gebrauchs-Anweisung des Apparates.

Darstellung der flüssigen Kohlensäure.

Ist der Compressions-Apparat zusammengestellt, so wird der Kautschuk-Schlauch an die Saugröhre fest angebunden und über diesen Bund noch ein Kautschuk-Streifen gewunden. Das andere Ende des Schlauches wird an einer Chlorcalcium-Röhre befestigt, welche wieder mittelst eines kurzen Kautschuk-Rohres mit dem Gasometer in luftdichte Verbindung zu setzen ist; eben so ist auch die Zuströmungs-Röhre zum Gasometer mittelst einer 8—10 Zoll langen Kautschuk-Röhre mit einer geräumigen dreihälsi-

gen Woulf'schen Flasche in Verbindung zu setzen. An einem Halse wird die Kautschuk-Röhre angebracht, um die Flasche rütteln zu können, in dem zweiten ein Nachgusstrichter, dessen Oeffnung 2—3 Zoll vom Boden entfernt ist, und in dem dritten, weitesten, ein gekrümmter Heber, dessen kürzerer Schenkel fast bis an den Boden der Flasche reicht, welcher zum Ablassen der Glaubersalzlösung dient, durch welchen Hals, wenn die Soda grösstentheils gelöst ist, auch wieder Soda nachgegeben wird, jedoch mit der Vorsicht, bevor man den Kork wieder einsetzt, durch Zugiessen von Schwefelsäure die atmosphärische Luft aus der Flasche zu vertreiben.

Nun füllt man den dritten Theil der Flasche mit gröberen Stücken calcinirter Soda und giesst so viel laues Wasser zu, bis die Soda bedeckt ist. Man muss sich von der Luftdichthaltung sämmtlicher Röhren wohl überzeugen, um nicht atmosphärische Luft mit zu comprimiren, weshalb man auch den Gasometer während des Comprimirens beschweren muss, um, im Falle dass eine Röhre nicht gut schliesst, lieber Kohlensäure zu verlieren, als atmosphärische Luft in den Apparat zu bekommen.

Nun wird der Recipient, dessen Gewicht man genau bestimmt hat, fest angeschraubt und das kupferne Gefäss zum Theil mit kaltem Wasser oder Eis und Wasser gefüllt. Man macht nun 20—30 Umdrehungen, worauf man diese Luft durch den geöffneten Hahn wieder entweichen lässt, um die in dem Recipienten enthaltene atmosphärische Luft zu vertreiben. Hierauf wird der Hahn wieder geschlossen und nun zu comprimiren begonnen, welches 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden Zeit erfordert, indem man nicht unausgesetzt fortpumpen kann, weil sich die Kolbenstange durch die Reibung in der Stopfbüchse erwärmt, weshalb man sie auch öfter beölen muss.

Sollte man während des Comprimirens eine bedeutende Abnahme des Geräusches, welches das Ventil beim Einströmen der Kohlensäure verursacht, wahrnehmen, so wäre diess ein Zeichen, dass das Kolbenleder nicht luftdicht hält, worauf man das Wasser im Kessel abfliessen lässt, den Recipienten abschraubt und 8—10 Tropfen reines Oel in den Stiefel tropft, dann den Recipienten wieder aufschraubt und nun mittelst des Rades das Oel in denselben hineindrückt, wodurch sowohl das Kolben- als auch das Ventilleder zum besseren Verschluss gebracht wird. Man wiederholt

dasselbe Verfahren, so oft 2—3 Cubikschuh Kohlensäure gepumpt sind, wobei man den Recipienten auch immer abwiegt. Man pumpt so lange Kohlensäure fort, bis die Gewichtszunahme 450 Grammen beträgt. Es sind dann ungefähr $\frac{2}{3}$ Theile des Recipienten mit flüssiger Kohlensäure erfüllt, welches man dadurch erkennt, dass man den nach aufwärts gekehrten Hahn so weit öffnet, dass man ein Ausströmen des Gases deutlich hört, worauf man den Recipienten so weit langsam neigt, bis das Geräusch sich deutlich verändert, welches ein Beweis ist, dass das Niveau der Flüssigkeit bis zur Ausströmungsöffnung gekommen ist und dieselbe durch die Flüssigkeit versperrt worden. Man kann daher, wenn man eine grössere Menge fester Kohlensäure benöthigen sollte, selbst noch 30 bis 40 Grammen mehr hinein pumpen, nur darf man den Recipienten an keinen wärmeren Ort bringen, weil die thermometrische Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure sehr bedeutend ist.

Einen gefüllten Recipienten kann man Monate lang stehen lassen, ohne fürchten zu müssen, dass das Metall angegriffen werde, indem die Recipienten von Innen ganz mit Kupfer überzogen sind und selbst das Eisen nicht im geringsten von der Säure angegriffen wird.

Erzeugung der festen Kohlensäure.

Wenn man die flüssige Kohlensäure in feste verwandeln will, so kühlt man den Recipienten früher in einer Kälte erzeugenden Mischung stark ab, indem man desto mehr feste Kohlensäure erhält, je besser der Recipient abgekühlt wurde.

Während nun Jemand das halbkugelförmige Gefäss, die beiden Halbkugeln fest gegen einander drückend, so hält, dass die beiden Handhaben und das Einströmungsröhrchen in horizontaler Lage sich befinden, öffnet ein Zweiter den Hahn durch 1—2 Umdrehungen der Schraube und lässt 4—5 Secunden lang einströmen. Der Recipient muss mit nach abwärts gerichtetem Hahn gehalten werden und das Ausströmungsröhrchen desselben in das Einströmungsrohr des Gefässes gepasst werden.

Würde man zu lange einströmen lassen, so würde ein Theil der festen Kohlensäure mechanisch mit herausgeschleudert werden.

Die feste Kohlensäure wird nun in eine dünnwandige Schale gegeben und zu den Abkühlungsversuchen mit 10—20 Tropfen

Schwefeläther zu einem Brei angemacht. Das Thermometer lässt man so machen, dass die Kugel nicht zu gross ist, um nicht zu viel Kohlensäure anwenden zu müssen, und dass die Scala nicht bis zur Kugel reicht, um die ganze Kugel mit Kohlensäure umgeben zu können. Will man Quecksilber gefrieren lassen, so giesse man nicht die ganze Masse Quecksilber auf einmal in die Schale, sondern immer nur 50—80 Grammen, bedecke die Oberfläche desselben ganz mit Kohlensäure und wende dann, wenn das ganze Quecksilber fest geworden, dasselbe, um es auch auf der unteren Seite stark abkühlen zu können, damit man es längere Zeit im besten Zustande zeigen kann.

Hört man nach 5—6maligem Ausströmen beim Oeffnen des Hahnes ein von dem früheren Geräusch verschiedenes, so ist diess ein Zeichen, dass keine flüssige Kohlensäure mehr vorhanden ist; man schliesse daher schnell den Hahn, wiege den Recipienten wieder ab und pumpe für einen zweiten Versuch die fehlende Gewichtsmenge Kohlensäure zu. Die luftige Kohlensäure, welche im Recipienten zurückbleibt, wiegt gewöhnlich 80—90 Grammen.

Wurde der Recipient 10—12 mal gefüllt, so ist es räthlich, dass man die Kohlensäure ausströmen lässt und das Ventil abschraubt, um den Recipienten und das Ventil vom Oele reinigen zu können, so wie es auch gut ist, dasselbe zu thun, wenn man den Recipienten monatelang unbenutzt liegen zu lassen gedenkt, indem sonst das Kupfer vom Oele angegriffen würde. Man hat sich auch von Zeit zu Zeit von der Luftdichthaltung der Stopfbüchse zu überzeugen, indem man im entgegengesetzten Falle neue Lederscheiben und Flachs einzulegen hätte.

Das Comprimiren des Stickstoffoxyduls.

Man bereitet sich salpetersaures Ammoniak, indem man bei der Kohlensäure-Compression kohlensaures Ammoniak und Salpetersäure anwendet. Das salpetersaure Ammoniak muss jedoch ganz frei von Salmiak gemacht werden, indem sich bei der Erwärmung Chlor entwickeln würde, welches der Pumpe und deren Recipienten schaden würde.

Bei der Compression des Stickstoffoxyduls hat man jedoch die Vorsicht ja nicht ausser Acht zu lassen, dass man weder das Kolbenleder, noch das Ventil, noch das zwischen dem Recipienten und dem Stiefel befindliche Leder mit Oel, sondern immer blos

mit Wasser befeuchtet, indem es sonst geschehen könnte, dass, nach Art des pneumatischen Feuerzeuges, durch die grosse Wärmefreiwerdung während des Comprimirens, das Oel sich entzünden und wegen der Menge des nur lose an den Stickstoff gebundenen Sauerstoffgases die Entzündung sich in das Innere des Recipienten fortpflanzen könnte und dadurch der Recipient zertrümmert würde.

Man reinigt daher den Recipienten und das Ventil früher wohl vom Oele, beledert die Kolbenstange neu, wie man auch ein neues, mit Wasser befeuchtetes Leder zwischen den Recipienten und den Stiefel einlegt.

Wird diese Vorsichtsmaassregel berücksichtigt, so ist nicht die mindeste Gefahr vorhanden. Man kann dieselbe Gewichtsmenge Stickstoffoxyduls pumpen, wie bei der Kohlensäure. Die Ausströmungs-Oeffnung muss jedoch beim Stickstoffoxydul viel kleiner sein, weil sonst durch die Menge des sich bildenden Gases das flüssige Stickstoffoxydul mechanisch mit herausgerissen würde, weshalb man die zweite Spitze anzuschrauben hat.

Zu allen Abkühlungs-Versuchen dürfte flüssiges Stickstoffoxydul bei weitem vorzuziehen sein, indem es einerseits eine viel niedrigere Temperatur hat und es sich wegen seiner flüssigen Form viel besser hierzu eignet und andererseits viel länger anhält als das Gemenge von fester Kohlensäure mit Aether.

Aufstellung des Apparates.

Bei einiger Geschicklichkeit oder mit Hülfe eines Maschinisten wird es leicht sein, die Compressions-Pumpe zusammen zu stellen, vom Staube und etwa vorhandenen Roste zu reinigen, die Bewegungen, Kolbenstange und Stiefel einzuölen und die betreffenden Schrauben so anzuziehen, dass die Pumpe einen ruhigen Gang hat. Vorzüglich hat man darauf zu sehen, dass die Stopfbüchse unten am Stiefel luftdicht schliesst, damit nicht beim Pumpen atmosphärische Luft eingesogen wird. Man bewerkstelligt diess dadurch, dass man dieselbe fest mit der Hand anschraubt, was auch während des Pumpens zuweilen zu geschehen hat. Sollte es nöthig werden, ein neues Leder auf die Kolbenstange zu befestigen, so schraube man die Stopfbüchse, so wie die Mutter,

mit welcher die Kolbenstange an die Führung der Pumpe befestigt ist, ab, nehme dieselbe aus dem Stiefel, verwechsle das alte Leder mit einer neuen Kappe und stecke die Kolbenstange von unten in den Stiefel, jedoch so, dass sich keine Falten bilden, weshalb der Stiefel auch unten erweitert ausgedreht ist, schraube die Stopfbüchse wieder an und befestige die Kolbenstange wie früher an die Führung.

Die Befestigung des Saugrohres an den Stiefel ist, wenn es nöthig wäre dasselbe ab- und anzuschrauben, so vorzunehmen, dass die conische Schraube sich beim Anschrauben in das conische Loch des Stiefels genau einpasst.

Jeder Recipient ist auf 150 Atmosphären probirt, weshalb sie ohne alle Gefahr benutzt werden können, indem die Kohlensäure nur 40—50, das Stickstoffoxydul 50—60 Atmosphären zum Flüssigwerden erfordert.

XX.

Analyse eines brasilianischen Tellurwismuths.

Von

A. Damour.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Mars* 1845. *Tom. XIII.*)

Dieses Mineral kommt aus Brasilien und wurde von Herrn Claussen, Mitgliede des brasilianischen Instituts, nach Paris gebracht. Die Versuche, die in dieser Notiz beschrieben sind, wurden mit Bruchstücken eines Exemplares aus der Sammlung der *Ecole des mines* zu Paris angestellt, welche ich Hrn. Dufresnoy verdanke.

Das Mineral zeigt sich als glimmerartige Blättchen vom Glanze des polirten Stahles, etwas biegsam und sehr zart.

Auf der Kohle erhitzt, schmilzt es, umzieht sich mit einem weissen und einem gelbgrünen Beschlag und zieht sich schliesslich in die Kohle.

Auf einem Capellchen mit Phosphorsalz geschmolzen, löst es sich ganz und theilt dem Flusse keine Farbe mit; ein eingeschobenes Stückchen Zinn bringt an der Oberfläche der Capelle so-

gleich eine schwarze Färbung, herrührend von der Reaction des Wismuths und des Tellurs, hervor.

Im offenen Rohre erhitzt, schmilzt es bei der ersten Hitze, entwickelt Schwefelgeruch, dann weisse Dämpfe von telluriger Säure und endlich deutlichen Selengeruch. Im oberen Theile des Rohres setzt sich ein weisser Beschlag an, von einer ziegelrothen Schicht überflogen und herrührend von verdichtetem Selen. Im unteren Theile des Rohres bleibt Wismuth zurück.

Salpetersäure löst das Mineral leicht unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe auf; gegen Ende der Einwirkung hinterbleiben Kügelchen von Schwefel in der Flüssigkeit.

Concentrirte Salzsäure löst das Mineral sehr langsam und entwickelt Schwefelwasserstoffgas. Diese Proben geben also als Bestandtheile: Wismuth, Tellur und ein wenig Selen.

Für die quantitative Analyse wurde das gepulverte Mineral in einem Kugelrohr mit einem Strome von Chlorgas behandelt. Die Chlorverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur, welche sich verflüchtigten, wurden in einem, zu ein Viertel mit Wasser gefüllten Gefässe gesammelt. Rückständig blieb im Rohre Chlorwismuth und eine wesentliche Menge Chlortellur. Dieses Gemenge war gelb, bei einer Temperatur unter anfangender Rothglühhitze schmelzbar und kam leicht in's Kochen.

Das Wasser im vorgelegten Gefässe enthielt nach vollendeter Operation Schwefelsäure, Selensäure und Chlortellur. Die Schwefelsäure und Selensäure wurden mit Chlorbaryum gefällt und bestimmt. Sie wurden zusammen als Barytsalze gewogen und nachher mit Salzsäure einige Zeit erhitzt. Das dadurch entstandene lösliche selenigsaure Barytsalz wurde ausgewaschen und der Rückstand von Neuem gewogen. Der Verlust entsprach dem gelösten Theile des ersten Niederschlages und gab das Gewicht des selensauren Baryts. Diese Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt, gab rothe Färbung und setzte Selen ab. Aus dem schwefelsauren und selensauren Baryt wurde der Schwefel- und Selengehalt des Minerals berechnet.

Die von der Schwefelsäure und Selensäure befreite Flüssigkeit, welche nur noch Tellurchlorid und ein wenig im Ueberschuss zugefügtes Chlorbaryum enthielt, wurde durch einige Tropfen Schwefelsäure von letzterem befreit und im klaren und sauren Zustande mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt. Das in schwar-

zen Flocken abgeschiedene Metall wurde darauf auf einem Filter gesammelt.

Die im Kugelrohr zurückgebliebenen Chlorverbindungen von Wismuth und Tellur wurden zunächst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium digerirt und auf diese Weise das gelöste Tellursulphid vom zurückgebliebenen Schwefelwismuth getrennt. Der letztere gehörig ausgewaschene Rückstand wurde in Salpetersäure aufgelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der gesammelte Niederschlag in einem Tiegel geglüht und als Oxyd gewogen. Aus dem gefundenen Gewichte wurde die Menge des Metalles im Mineral berechnet.

Die Lösung des Tellurs im Schwefelammonium wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Schwefeltellur abgeschieden. Dieses wurde in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, in Salzsäure aufgenommen und darauf filtrirt. Die nun klare und saure Flüssigkeit wurde, wie die vorhin, mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt und das metallische Tellur dem vorhin erhaltenen hinzugefügt.

Bei einer zweiten Analyse wurde das in sehr kleine Blättchen zertheilte Mineral, welches zuvor mit Krystallen von chlorsaurem Kali gemengt war, mit Salzsäure digerirt. Die Auflösung war vollständig. Der Schwefel war völlig in Schwefelsäure verwandelt und wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die von Schwefelsäure und dem überschüssigen Barytsalz befreite Lösung wurde mit Schwefelammonium im Ueberschuss behandelt und das Tellur und Wismuth wie vorhin bestimmt. Das Tellur gab bei einem Löthrohrversuche Selen zu erkennen.

Tellur und Wismuth scheinen eine sehr grosse Affinität zu einander zu haben; wie man oben bemerkt hat, so konnte ich sie nicht durch Behandlung mit Chlorgas trennen. Bei einem andern Versuche habe ich die Lösung dieser beiden Metalle in Salzsäure mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt, in der Meinung, dass hierdurch das Tellur gefällt werden müsse, allein die so behandelte Flüssigkeit hinterliess nur unwägbare Spuren von Tellur. Schwefelammonium löst zwar das Schwefeltellur leicht, indessen ist es sehr wohl möglich, dass noch bemerkenswerthe Mengen von Tellur beim Schwefelwismuth bleiben, wenn diese beiden Körper zugleich in der Lösung vorhanden sind. Indem mir kein

genaueres Verfahren, diese beiden Körper zu trennen, bekannt ist, begnüge ich mich für jetzt, die Resultate, welche ich nach der oben beschriebenen Methode erhielt, mitzutheilen.

Angewandtes Mineral 0,5210.

				Verhältniss.		
I.	Schwefel	0,0164	0,0315	156	186	3
	Selen	0,0077	0,0148	30		
	Tellur	0,0830	0,1593		189	3
	Wismuth	0,4124	0,7915		594	8
		0,5195	0,9971.			

Angewandtes Mineral 0,6545.

				Verhältniss.	
II.	Schwefel und Selen	0,0300	0,0458	226	3
	Tellur	0,1027	0,1568	195	3
	Wismuth	0,5132	0,7840	589	8
		0,6459	0,9866.		

Nimmt man für das Atom des Wismuths die Zahl 1330,376 nach Regnault und Rose, und die Zahl 802,121 für das des Tellurs, so geben die erhaltenen Resultate die Formel:

$$Bi_2 S_3 + 3 Bi_2 Te,$$

wonach sich berechnen:

3 At.	Schwefel	603,5	0,0443
3 -	Tellur	2406,3	0,1762
8 -	Wismuth	10643,0	0,7795
		13652,8	1,0000.

Es sind schon einige Wismuth-Tellurverbindungen bekannt; eine, welche bei Schemnitz vorkommt und von Berzelius und Wehrle analysirt wurde, führt die Formel:

$$Bi_2 S_3 + 2 Bi_2 Te_3.$$

Ein anderes Mineral der Art, welches bei Deutsch-Pilsen vorkommt und von Wehrle analysirt wurde, ist:

$$Bi S + 2 Bi Te.$$

Nach diesen verschiedenen Analysen kann man 3 Arten von Tellur-Wismuth unterscheiden; aber wenn man die so sehr grosse Affinität dieser beiden Metalle berücksichtigt, so kann man sich vorstellen, dass, wenn sie sich auch immer in bestimmten Ver-

ältnissen verbinden, ihre Mengen sehr vielfach wechselnd sein ıögen. Es ist zugleich zu bemerken, dass nicht leicht regelässige Krystalle angetroffen werden; man findet sie in übernander angehäuften Blättchen, so wie beim Glimmer nach einer ichtung spaltbar. Es scheint mir daher für jetzt rathsam, alle ellur-Wismuthverbindungen unter einem gemeinsamen Namen so ınge aufzuzählen, bis wiederholte und übereinstimmende Analyən die Zahl der verschiedenen Species dieser Gruppe mit grösseər Sicherheit festzustellen erlauben.

XXI.

Eine Methode, Zinn von Antimon zu scheiden.

Von

A. Levol.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Janv.* 1845. *Tom. XIII.*)

Der Verfasser giebt in seiner Abhandlung eine Methode an, 'elche in einigen Puncten von der bekannten, in Rose's Handıch angegebenen abweicht. Die Metalle, die zusammen in einer alzsäure, welcher man während der Operation allmählig chlorıures Kali in kleinen Portionen zugefügt hat, als gelöst angeommen werden, fällt man aus dieser Lösung mit Zink. Man enutzt nun die Unauflöslichkeit des metallischen Antimons in alzsäure, indem man durch einstündiges Kochen des gefällten emenges mit dieser Säure das Zinn auszieht. Man hat sonach as Antimon als Rückstand, welchen man wägt, und das Zinn in iner Auflösung, woraus es ebenfalls durch Schwefelwasserstoff ewonnen werden kann*).

*) Die Methode, Zinn und Antimon zusammen durch Zink zu fällen nd das Zinn mit Salzsäure auszuziehen, ist namentlich als qualitatives rkennungsmittel, um die Reactionen des Zinnoxyduls zu erhalten, seit länren Jahren in Wöhler's Laboratorium üblich. Dr. W. Knop.

XXII.

Ueber die Bemerkungen des Hrn. Prof. Schönbein zu meiner Notiz, das Verhalten des Jodkaliums zu verschiedenen Gasarten etc. betreffend.

Vom
Prof. *Fischer* in Breslau.

Nach der so gründlichen Berichtigung, welche Dulk den Angaben Schönbein's über die Beschaffenheit und das Verhalten des Jodkaliums gewidmet hat (s. d. J. XXXIV. 344), könnte ich die Bemerkungen dieses Naturforschers zu meiner Notiz über dieses Salz auf sich beruhen lassen. Aber in Rücksicht der von demselben angekündigten umständlichen Erörterung gegen mich, halte ich es für Pflicht, ihm folgende Gegenbemerkungen mitzutheilen.

Dass ich zu meinen Versuchen reines Jodkalium angewandt habe und dass die gebrauchte Salzsäure frei von *Chlor*, so wie die Salpetersäure möglichst frei von *salpetriger Säure* war, brauche ich um so weniger zu versichern, als nach diesen Versuchen nicht blos alle Mineralsäuren, sondern auch die organischen und unter diesen selbst die Cyanwasserstoffsäure, dergestalt auf das Jodkalium-Papier einwirken, dass es braun, oder, als secundäre Wirkung des ausgeschiedenen Jods auf die Stärke des Papiers, blau gefärbt wird. Wenn zugleich, nach diesen meinen Versuchen, die schweflige Säure, und zwar sowohl die gasförmige als die in Wasser gelöste, keine solche Wirkung ausübt, so ist es auffallend, wie Schönbein die von den anderen Säuren bewirkte Färbung des Probepapiers noch immer von der Gegenwart des jodsauren Kali's und nicht von der Mitwirkung der Luft ableiten will, da ja die schweflige Säure aus der Jodsäure das Jod abscheidet und daher das Papier hätte färben müssen! Gewiss wird Schönbein alle meine Angaben bestätigt finden, wenn er sich die Mühe nehmen will, die Versuche zu wiederholen und bei Anfertigung des Probepapiers die überflüssige und vielleicht auch die Reaction der Säuren hemmende Stärke ganz wegzulassen. Dann wird er auch zuverlässig wahrnehmen, dass ein solches Probepapier nach Beschaffenheit des dazu gebrauchten Papiers in kürzerer oder längerer Zeit an der Luft sich bräunt.

Dieses ist nicht nur bei dem mit der Auflösung von $\frac{1}{16}$ Jodkalium bestrichenen — wie ich es zu den angegebenen Versuchen gebraucht habe —, sondern bei dem mit der Auflösung von $\frac{1}{100}$ und selbst von $\frac{1}{1000}$ dieses Salzes bereiteten der Fall. Auch zeigen die verschiedenartigen Papiere diese Reaction der Luft, und so auch das chemisch reine Filtrirpapier (von Berzelius), welches natürlich bei Einwirkung der Säuren nur immer die braune Farbe zeigt.

XXIII.
Weitere Notizen über das Jodkalium.

Von

C. F. Schönbein.

Ich habe in meinem Werkchen „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege" gezeigt, dass eine wässerige Lösung des Jodkaliums das Ozon augenblicklich aufnimmt unter Ausscheidung von Jod. Wird aus der hierbei erhaltenen gelben Flüssigkeit das freie Jod durch Erhitzung verjagt, so reagirt sie merklich alkalisch und besitzt die Eigenschaft, Lakmuspapier langsam zu bleichen. Fügt man der gleichen Lösung auch noch so verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure u. s. w. zu, so wird sie gelb, d. h. Jod ausgeschieden. Behandelt man Jodkaliumlösung so lange mit einer Ozonatmosphäre, bis alles Jodkalium zerlegt ist, so erhält man hauptsächlich jodsaures und etwas kohlensaures Kali, und da die Lösung einiges Bleichvermögen besitzt, so ist wahrscheinlich, dass neben den genannten Salzen noch eine andere Verbindung existirt. Diese Reactionen sind von so eigenthümlicher Art, dass sie verdienen, genauer erörtert zu werden.

Ist Ozon eine Verbindung von Wasser- und Sauerstoff, wie diess die Ergebnisse meiner neuern Untersuchungen in hohem Grade wahrscheinlich machen, so begreift sich leicht, wie dieses Ozon das Jodkalium in jodsaures Kali verwandeln kann; aber man sieht nicht ein, warum das Ozon vorher Jod ausscheidet. Da Jodkalium durch Aufnahme von sechs Aequivalenten Sauerstoff in das Jodat übergeführt wird, so sollte das Ozon jenes Haloïdsalz

sofort in jodsaures Kali verwandeln und eben deshalb auch die Neutralität des Jodkaliums nicht aufheben; denn wie sollte freies Kali neben freiem Jod bestehen können? Diese Sonderbarkeiten dürften durch Folgendes vollkommen begreiflich werden. Beim Zusammentreffen einer Ozonatmosphäre mit Jodkaliumlösung wird ein Theil des Haloïdsalzes in der Weise zerlegt, dass sich unter Jodausscheidung ein eigenthümliches Kaliumsuperoxyd bildet (höchst wahrscheinlich aus KO_2 zusammengesetzt). Dieses Hyperoxyd geht eine in Wasser lösliche Verbindung mit dem unzersetzten Jodkalium ein, welche Verbindung neben freiem Jod bestehen kann und als die Ursache der erwähnten alkalischen Reactionen und des schwachen Bleichvermögens angesehen werden muss. Fügt man dieser Verbindung irgend eine freie Säure zu, so wird das fragliche Kaliumsuperoxyd zerlegt, die Hälfte seines Sauerstoffes bestimmt, mit dem Kalium des Jodkaliums sich zu verbinden und das Jod des letztern gerade so auszuscheiden, wie diess unter den erwähnten Umständen jedes andere Hyperoxyd thun würde.

Wie das Ozon, das eine isomere Modification des Wasserstoffsuperoxyds sein dürfte, so wirken auch andere dem letztern analog zusammengesetzte metallische Hyperoxyde auf das Jodkalium ein, z. B. diejenigen des Bleies, des Mangans und des Silbers. Bringt man z. B. das Bleisuperoxyd in Jodkaliumlösung, so färbt sich diese sofort und gerade in der Weise gelb, als wäre zu derselben Ozon gebracht worden. Mit dieser Jodausscheidung steht das Alkalischwerden der Flüssigkeit in der engsten Verbindung; denn diese Reaction tritt ein, sobald das Hyperoxyd Jod eliminirt. Filtrirt man die gelbgewordene Lösung vom Bleioxyd ab und verjagt man das freie Jod durch Erhitzung, so reagirt natürlich die zurückbleibende farblose Flüssigkeit immer noch alkalisch und besitzt ebenfalls schwache Bleichkraft. Fügt man derselben verdünnte Schwefelsäure zu, so wird sie gelb, d. h. Jod ausgeschieden. Aus diesem Verhalten erhellt, dass Bleihyperoxyd das Jodkalium in ähnlicher Weise verändert, wie das Ozon. Zwei Aequivalente des Bleihyperoxyds zersetzen höchst wahrscheinlich ein Aequivalent Jodkalium unter Bildung eines Aequivalents KO_2 und Ausscheidung eines Aequivalents Jod und zweier Aequivalente Bleioxydhydrat, wie zwei Aequivalente Ozon ($= 2HCO_2$) ein Aequivalent des Haloïdsalzes zerlegen, ebenfalls unter Bildung von

KO_2 und Ausscheidung von einem Aeq. Jod und zweier Aequival. Wasser. Diese Reactionen scheinen auf der Verwandtschaft zu beruhen, welche das Jodkalium zu dem Kaliumhyperoxyd hat. Eine Verbindung der beiden letztgenannten Substanzen entsteht auch, wenn Jodkalium an der Luft geglüht wird. Ein Theil des Haloïdsalzes wird zerlegt, indem der atmosphärische Sauerstoff mit dem Kalium zu Hyperoxyd sich vereinigt und Jod ausscheidet. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn Jodkalium der freien Luft längere Zeit ausgesetzt wird, und diess ist der Grund, weshalb Jodkaliumkleister in der freien Atmosphäre blau wird. Da in eingeschlossener Luft dieser Kleister sich nicht bläut, so vermuthe ich, dass die Veränderung, welche das Jodkalium in freier Luft erleidet, von einem kleinen Ozongehalt der letztern herrühre.

Glüht man reines Kali- oder Barythydrat längere Zeit an der Luft, so liefern sie mit Wasser eine Lösung, die ein Gemisch von den Protoxyden mit den Superoxyden dieser Metalle enthält, selbst dann noch, wenn besagte Lösung längere Zeit im Sieden erhalten worden. Eine solche Kalilösung hat z. B. die Eigenschaft, für sich selbst langsam das Lakmuspapier zu bleichen und, wenn mit Schwefelsäure übersäuert, den Indigo zu zerstören. Die gleich gesäuerte Lösung zersetzt auch das Jodkalium unter Ausscheidung von Jod. Schüttelt man längere Zeit reine Kalilösung mit einer Ozonatmosphäre, so erhält man eine Flüssigkeit, die gerade so reagirt wie die Auflösung des an der Luft geglühten Kalihydrats. Der meiste *Lapis causticus* der Apotheker muss als ein Gemisch von Kalihydrat und dem eigenthümlichen Hyperoxyd angesehen werden. Aus diesen Angaben erhellt, dass das Kalihydrat sowohl unter dem Einflusse des Ozons als beim Glühen an der Luft eine Veränderung erleidet, ähnlich der, welche das Jodkalium unter den gleichen Umständen zeigt. In dem einen Falle bildet sich eine Verbindung von Kalihydrat und Kaliumsuperoxyd, in dem andern eine Verbindung von Jodkalium und dem gleichen Superoxyd. Wird nun die erstere Verbindung z. B. mit einfachem Jodeisen zusammengebracht, so begreift sich leicht, dass unter diesen Umständen kein reines Jodkalium erhalten werden kann. Nur das Kalihydrat zersetzt das Jodeisen, Jodkalium und Eisenoxydulhydrat bildend; das Kaliumsuperoxyd vereinigt sich mit dem Jodkalium und erzeugt eine salzige Verbindung, derjeni-

gen ähnlich, die man mit Bleisuperoxyd und Jodkalium u. s. w. erhält. Wie kommt es aber, dass Jodkaliumlösung, lange genug mit ozonisirter Luft behandelt, jodsaures Kali und etwas kohlensaures Kali liefert? Nach meinen Versuchen wird freies Jod, mit Ozon zusammengebracht, in Jodsänre verwandelt. Denken wir uns nun eine Jodkaliumlösung mit ozonisirter Luft in Berührung gesetzt, so wird ein Theil des vorhandenen Ozons zunächst Kaliumsuperoxyd bilden und Jod ausscheiden. Dieses Jod, mit anderem Ozon zusammentreffend, oxydirt sich zu Jodsäure, und diese Jodsäure, im Augenblicke ihrer Entstehung, wirkt zersetzend auf das Superoxyd ein. Es bildet sich unter diesen Umständen jodsaures Kali und wird aus dem Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes abgeschieden. Dieser nascirende Sauerstoff zersetzt neues Jodkalium, veranlasst weitere Jodabscheidung und die Bildung von Kaliumhyperoxyd, welches letztere beim Zusammentreffen mit neuer Jodsäure abermals zersetzt wird. Und in dieser Weise geht die Reaction fort, bis endlich alles Jodkalium zerlegt ist. Ginge nun bei dieser Operation kein Jod verloren und enthielte die ozonisirte Luft keine Kohlensäure, so würde man nichts Anderes als neutrales jodsaures Kali erhalten. Hat aber das ausgeschiedene Jod Gelegenheit, theilweise sich zu verflüchtigen, so muss bei Abwesenheit von Kohlensäure ein Gemisch von jodsaurem Kali und etwas Kaliumsuperoxyd zurückbleiben. Da aber in der auf dem gewöhnlichen Wege ozonisirten Luft immer auch Kohlensäure vorhanden ist, so begreift sich leicht, wie kohlensaures Kali entstehen muss. Denn die fragliche Säure, mit unserem in Wasser löslichen Kaliumsuperoxyd zusammengebracht, bildet ohne Zweifel ein Carbonat unter Ausscheidung von Sauerstoff. Ist nun Kohlensäure nicht in hinreichender Menge in der ozonisirten Luft vorhanden, um das vorhandene Superoxyd gänzlich zu zerlegen, so werden wir bei vollkommener Zersetzung des Jodkaliums ein Gemenge von jodsaurem Kali, kohlensaurem Kali und Kaliumsuperoxyd erhalten.

Vorstehende Angaben, denke ich, werden geeignet sein, die Bemerkungen zu berichtigen, welche neulich Hr. Dulk über meine das Jodkalium betreffende Notiz in diesem Journale gemacht hat.

Was anderweitige chemische Reactionen des Ozons betrifft, die in dieser Notiz nicht erwähnt sind und dennoch auf den in

: behandelten Gegenstand Bezug haben, so verweise ich auf ein erkchen, das so eben in der Schweighauser'schen Buchndlung erschienen ist unter dem Titel: „Ueber die langsame ›rbrennung der Körper in atmosphärischer Luft."

Zum Schluss stehe hier noch eine kurze Mittheilung über das ›rhalten des Ozons und einiger Hyperoxyde zum Kaliumeisen-anür. Schüttelt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit ;onisirter Luft, so verschwindet das Ozon und wird jene tiefgelb ıd merklich alkalisch (s. mein Werkchen über das Ozon). Fügt an dieser veränderten Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure, ıosphorsäure u. s. w. und Jodkaliumkleister zu, so wird Jodärke gebildet. Die gleiche Lösung liefert mit reinen Eisenrydulsalzen tiefblaue Niederschläge. Ganz wie das Ozon wiren die Hyperoxyde des Bleies, Mangans und Silbers auf die ösung des Kaliumeisencyanürs ein, indem sie selbst auf eine nierigere Oxydationsstufe zurückgeführt werden. Hieraus erhellt, ıss unter den erwähnten Umständen das gelbe Cyanür in Kaliumıperoxyd und das rothe Cyanid verwandelt wird, welche beide tztere Verbindungen eben so gut als das gleiche Kaliumsuperxyd und freies Jod neben einander bestehen können. Man sieht ıs den gemachten Angaben ferner, dass Ozon und die genannten yperoxyde auf das gelbe Cyanür in ähnlicher Weise wirken wie ıf das Jodkalium, d. h. dass sie in dem einen Falle Cyan, in em andern Falle Jod vom Kalium abtrennen, dieses in Superoxyd erwandelnd. Wie es scheint, erzeugen zwei Aequivalente des ewöhnlichen Blutlaugensalzes nur zwei Aeq. des Bleihyperoxyds, in Aeq. des rothen Kaliumeisencyanids, ein Aeq. des eigenthümlchen Kaliumsuperoxyds (KO_2) und zwei Aeq. Bleioxyd, nach lem Schema: $4\,KCy + 2\,FeCy + 2\,PbO_2 = 3\,KCy + Cy_3 + Fe_2\,Cy_3 + KO_2 + 2\,PbO_2$.

Basel, den 1. Juni 1845.

XXIV.

Ueber den Arsenikgehalt der Harzer Schwefelsäure.

Von

F. Wöhler.

Vor einiger Zeit ist in dem XXXVIII. Bande des Archivs der Pharmacie von Hrn. Dr. Meurer auf den starken Arsenikgehalt der auf der Oker-Hütte bei Goslar am Harz fabricirten Schwefelsäure aufmerksam gemacht und vor ihrem Ankauf gewarnt worden. Um dieselbe Zeit hatte bereits die Behörde, unter deren Verwaltung jene Fabrik steht (das königl. hannoversche und herzogl. braunschweigische Communion-Bergamt zu Goslar), diese unangenehme Entdeckung gemacht und hatte sogleich den fernern Verkauf dieser arsenikhaltigen Säure einstellen lassen. Zugleich hatte sie aber auch Versuche zur Ausmittelung eines Verfahrens veranstaltet, wodurch diese schädliche Verunreinigung sicher und wohlfeil entfernt werden könnte. Diese Versuche haben vollkommen den Erwartungen entsprochen. Mit Vergnügen kann ich den Wunsch der genannten Behörde erfüllen und hierdurch öffentlich bezeugen, dass die Schwefelsäure, welche jetzt von der Oker-Fabrik producirt und in den Handel gegeben wird, die meisten andern im Handel vorkommenden Schwefelsäuresorten an Reinheit übertrifft. Nach den in meinem Laboratorium von Dr. Schnedermann angestellten quantitativen Analysen ist der Arsenikgehalt in einem Centner dieser Harzer Säure so verschwindend klein, dass er bei den meisten Anwendungen nicht in Betracht kommen kann. Er beträgt auf 10000 Pfund Säure nur $\frac{3}{10}$ Pfund, also bei weitem weniger als in fast allen übrigen Schwefelsäuresorten. Ohne Zweifel wird es den fortgesetzten Bemühungen jener Behörde bald gelingen, auch noch diese kleine Verunreinigung zu entfernen. Hervorzuheben ist auch noch der Umstand, dass diese Säure durchaus frei von Salpetersäure und Stickoxyd ist, Verunreinigungen, die in andern Schwefelsäuresorten so häufig und für manche Anwendung so unangenehm sind.

XXV.

ıige Bemerkungen über das Vorkommen von Blei Form von Oxyd oder Salzen in verschiedenen Kunstproducten.

Von

Chevreul.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. III. Série. Nov.* 1844.)

(Auszug.)

In einer früheren Abhandlung hat der Verfasser schon auf Nachtheile aufmerksam gemacht, welche dadurch entstehen ınen, dass man metallische Substanzen bei solchen Stoffen an-ıdet, welche Schwefel in ihrer Zusammensetzung enthalten, z. B. Wolle, indem sich unter gewissen Umständen gefärbte ıwefelmetalle bilden können. Derselbe hatte nun kürzlich legenheit, bei in der Picardie gefärbten Zeugen die Beobach-g zu machen, dass auf solche Weise braune Flecken entstan-ı waren, welche, sobald die Zeuge allein dem Wasserdampf ıe weitere Behandlung ausgesetzt wurden, zum Vorschein ıen. Diese Färbung zeigte sich nur in der Kette, und da nur se geschlichtet war, so glaubte er, dass die metallische Sub-ız sich nur in der Schlichte finden müsse. Dieses bestätigte Erfahrung, denn es fand sich Bleioxyd und sehr wenig Kupfer-yd in der Schlichte.

Die Menge des Bleioxyds in der Schlichte des Zeuges oder Stärke selbst war so gross, dass Schwefelwasserstoffwasser Flüssigkeit, worin man jene gelöst hatte, sogleich stark bte. Beim Einäschern der Stoffe wurde metallisches Blei er-lten. Diese Stärke war in der Nähe von Lille und, wie der rf. erfuhr, mit einem Zusatze von Bleiweiss bereitet; ein Glück, s sie sich nicht in einem Zustande befand, um als Nahrungs-ttel angewandt werden zu können. Demnach erscheint es von gemeinem Interesse, diese Thatsachen möglichst bekannt zu ıchen.

Es sind schon einige Jahre her, dass der Verfasser über die ıtstehung brauner Flecken um Aufschluss gebeten wurde, lche sich auf Hemden und anderen Baumwollenzeugen, sobald zum ersten Male durch die Lauge gingen, zeigten. Der Verf

empfing sowohl ein Stück des neuen Zeuges als auch der alkalischen Substanz, die zur Lauge diente, und fand in der Appretur des Zeuges schwefelsaures Bleioxyd, und in der Lauge neben Natron und Kali noch eine höhere Schweflungsstufe des Kalkes, und so konnte nicht weiter bezweifelt werden, dass diese Flecken durch die Reaction der Schwefelalkalien auf das schwefelsaure Bleioxyd entstanden waren.

Ohne weiter darauf einzugehen, ob die Anwendung von schwefelsaurem Bleioxyd der Gesundheit nicht nachtheilig sein möge, so sollte man dennoch ein bestimmtes Verfahren, wie man den Zeugen Festigkeit ertheilt, vorschreiben, um so mehr, als die Anwendung des schwefelsauren Kalkes, dessen man sich jetzt bedient, gar nichts zu wünschen übrig lässt.

Chevreul erinnert ferner an die Mittheilungen, welche er bei Gelegenheit des Berichtes über die Zusammensetzung des Bouillon der *Compagnie hollandaise* gemacht hat. Versuche führten ihn zu der Ueberzeugung, dass man das Kupfer, welches sich bei der Analyse findet, niemals als wesentlichen Bestandtheil der Pflanzen und Thiere betrachten dürfe. Wenn irgend ein Kupfersalz durch Vermittelung des Wassers aus dem Boden in die Pflanzen, und wenn dasselbe oder irgend Kupfer haltender Staub durch die Nahrungsmittel in den Körper der Thiere gelangt, so ist diese Aufnahme von Kupfer für den menschlichen Organismus nach ihm stets zufällig.

Ganz in demselben Sinne unterschied der Verfasser in seiner Schrift: „*Sur la matière considérée dans les êtres vivants*" drei Classen von Stoffen: 1) zur Existenz wesentliche und 2) solche, welche, wenn auch nothwendig, zugleich nicht wesentlich sind, in dem Sinne, dass sie fehlen und andere ihre Stelle ersetzen können, und 3) zufällige Stoffe, die ganz und gar ohne weiteren Nachtheil fehlen können. Auf gleiche Weise wie das Kupfer zählt Chevreul das Blei unter die zufälligen Stoffe und macht namentlich aufmerksam auf ein Beispiel, wo die Gegenwart des Bleies von der Art und Weise der angestellten Analyse selbst herrührte.

Als derselbe nämlich Baumwolle, Seide und Wolle in Laugen hatte eintauchen lassen, um damit bei seinen Vorlesungen für die Gobelins-Manufactur Versuche anzustellen, sah man mit Erstaunen *die Wolle* in Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalkwasser sich

braun färben. Diese Wässer waren mit Alkalien bereitet, von deren Reinheit er sich durch Versuche überzeugt hatte. Er erkannte bald, wie diese Reaction von Bleioxyd herrühre, vermittelt durch das Alkali und den Schwefelgehalt der Wolle. Aber woher kam das Bleioxyd in die genannten alkalischen Wässer? Dieses war aus den Gläsern aufgenommen, worin dieselben einige Monate lang aufbewahrt gewesen waren. Die Gefässe bestanden aus einem Gemenge von eigentlichem und dem bleihaltigen oder sogenannten Krystallglas. Schon seit 1828 hat er den Irrthum angegeben, zu welchem die Anwendung des Krystallglases führen könne, wenn man, wie damals gebräuchlich war, bei gerichtlich-medicinischen Fällen, die Substanz, welche man auf Arsen zu prüfen hatte, mit Kohle enthaltenden Stoffen in Bleioxyd haltendem Glase glühte. (Diese Angabe findet sich in einem Briefe an Hrn. Français-Lalande, abgedruckt in einer Schrift von Hrn. Guerre, Advocat zu Lyon, über jene Madame D..., welche des Vatermordes beschuldigt war.) Es ist hier derselbe Fall, der Bleigehalt des Glases kann zu einem irrthümlichen Resultate führen, und nicht allein bei gerichtlich-medicinischen Fällen, sondern ganz allgemein. Um endlich jedem Irrthume vorzubeugen, so erinnert der Verf. an eine Verhandlung, welche sich früher unter mehreren Chemikern erhoben hatte und sich auf das Vorkommen von Bleioxyd in den Reagentien und namentlich im reinen Kali bezog.

Nach Dupasquier aus Lyon, welcher durch verschiedene Arbeiten in mehreren Zweigen der Chemie bekannt ist, enthält das sogenannte reine Kali (*potasse à l'alcool*) der Pariser Fabrikanten Bleioxyd. Nach Louyet aus Brüssel, welcher sich mit der Absorption verschiedener giftiger Materien, welche von den Pflanzen aufgenommen werden, beschäftigt hat, ist das reine Kali der Häuser Robiquet, Boyveau und Pelletier ganz davon frei, dagegen enthält es geringe Mengen von Thon, Kiesel, Eisen und Platin.

Ohne diesen Gegenstand damit erledigen zu wollen, zeigen die obigen Bemerkungen, dass reine und bleioxydfreie Alkalien, wenn sie in bleihaltigen Glasgefässen aufbewahrt wurden, eine bemerkenswerthe Menge des Bleioxyds lösen können.

Endlich macht der Verf. noch auf folgende Worte eines früher der Academie vorgelegten Berichtes aufmerksam: Die viel-

fältige Anwendung, welche man jetzt in den verschiedenen Künsten von giftigen Stoffen macht, wie z. B. von arsenikalischen, kupferhaltigen u. s. w., verdient die grösste Beachtung, denn es ist sehr wohl möglich, dass solches Wasser, welches zum Auswaschen arsenikalischer Verbindungen diente, an manchen Orten einen schädlichen Einfluss auf die Thiere haben kann. Möglicherweise kann dasselbe durch vergrabene arsenikalische Substanzen herbeigeführt werden, welche, durch unterirdisches Wasser verbreitet, weit davon, wo sie verwahrt waren, an die Oberfläche des Bodens gelangen können.

Dieser Bericht wurde am 11. und 18. März 1839 gemacht, und noch in demselben Jahre gab Braconnot in den *Mémoires de la Société royale des Sciences*, *Lettres et arts de Nancy* vom Jahre 1838 eine Note, überschrieben: „Ueber einen Umstand, welcher bei einer Untersuchung auf Arsenik zu einem Irrthume führen kann.“ Folgendes sind die ersten Zeilen dieser Note: „Seit etwa 30 Jahren, während ein Fabricant farbiger Papiere sich mineralischer Farben bediente, bekamen mehrere Familien, welche nach und nach ein benachbartes Haus bewohnten, Krankheitszufälle, welche sich mit den folgenden Symptomen in verschiedenen Graden äusserten: Kopfweh, Ermattung, Uebelsein, Verdauungsbeschwerden, fast ununterbrochene Kolik, Durchfall, Geschwulst und Erstarrung der Beine, und es starben in Folge einer Reihe dieser Anfälle mehrere Mitglieder dieser Familien. Als endlich noch mehrere Opfer erlagen, so kam man vor etwa 2 Jahren auf den Argwohn, dass das Brunnenwasser vielleicht giftige Stoffe, die man in der Fabrik anwandte, führen möchte; allein eine Untersuchung, die wir anstellten, liess uns nichts entdecken und die gegenwärtigen Bewohner fuhren fort, sich desselben Wassers zu bedienen. Sie erholten sich sogar merklich, bis endlich auf einmal jene Symptome so heftig eintraten, dass eine Vergiftung nicht bezweifelt werden konnte. Auf's Neue aufgefordert, unternahmen Simonin und ich eine Untersuchung des Brunnenwassers und wir fanden mit Leichtigkeit die Gegenwart des Arsens, an Alkali gebunden, mit Thonerde und einer färbenden Materie.“

Chevreul schliesst die Abhandlung mit den Worten Braconnots: „Es sollten die betreffenden Behörden mit der grössten Sorgfalt auf der Art Fabriken achten,“ und stellt aus dem *Inhalte derselben* folgende Schlüsse zusammen:

1) Dass man alle diejenigen Wollenzeuge, welche einen eissen Grund oder helle Farben bekommen sollen, vor Blei und apfer haltenden Materien schützen müsse, wenn sie später mit 'asserdampf oder heissem Wasser behandelt werden sollen.

2) Dass die Wollenzeuge oder das Mittel, welches zum chlichten ihrer Kette gedient hat, oder Baumwollenzeuge, die it einem Bleipräparat appretirt wurden, mit Schwefelwasserstoffasser eine so in die Augen stechende Färbung annehmen, dass an durch dieses Mittel in den Stand gesetzt ist, den Uebelstänen, welche von der Anwendung des Bleioxyds herrühren könen, vorzubeugen.

3) Dass man bei allen chemischen und gerichtlichen Unterichungen, deren Gegenstand Auffindung von Blei ist, alle Reaentien und besonders die Alkalien zuvor auf ihre Reinheit von leioxyd, welches sie aus den Gefässen aufgenommen haben onnten, durch besondere Versuche prüfen müsse.

XXVI.

Neue Bleichart ohne Lauge, Seife, Licht, Chlor und Säuren.

Die Allgemeine Polytechnische Zeitung von Leuchs enthält ierüber in No. 18 folgende Notiz:

„Bei dieser so eben entdeckten neuen Art zu bleichen wird eder Sonnenlicht, noch Chlor- oder Schwefeldampf, oder kasche und seifige Flüssigkeit angewandt, sondern das Bleichen arch blosse atmosphärische Luft bewirkt, die in einen andern lektrischen?) Zustand versetzt ist.

Die Vorzüge dieser Bleichart sind:

1) Ausserordentliche *Wohlfeilheit.* Der Stoff, welcher öthig ist, um 100 Pfd. Seide zu bleichen, kostet z. B. höchstens) Sgr. oder 35 Kreuzer.

2) *Beseitigung jeder Schwächung*, *Beschädigung* oder andereitigen *Veränderung der zu bleichenden Stoffe* (Seide verliert aher nicht einmal an Gewicht).

3) Vollkommene *Zersetzung der färbenden Theile*, diese nicht, wie z. B. beim Schwefeln, nur verdeckt sind der Zeit wieder zum Vorschein kommen.

4) Ersparung der vielen *Handarbeit*, welche bei den Arten zu bleichen das öftere Waschen, Büken, Auslegen u. s. verursacht. Es genügt Aufhängen in die galvanisirte Luft ist Waschen nur nöthig, wenn der Stoff an sich Unreinig hat, die dadurch zu entfernen sind.

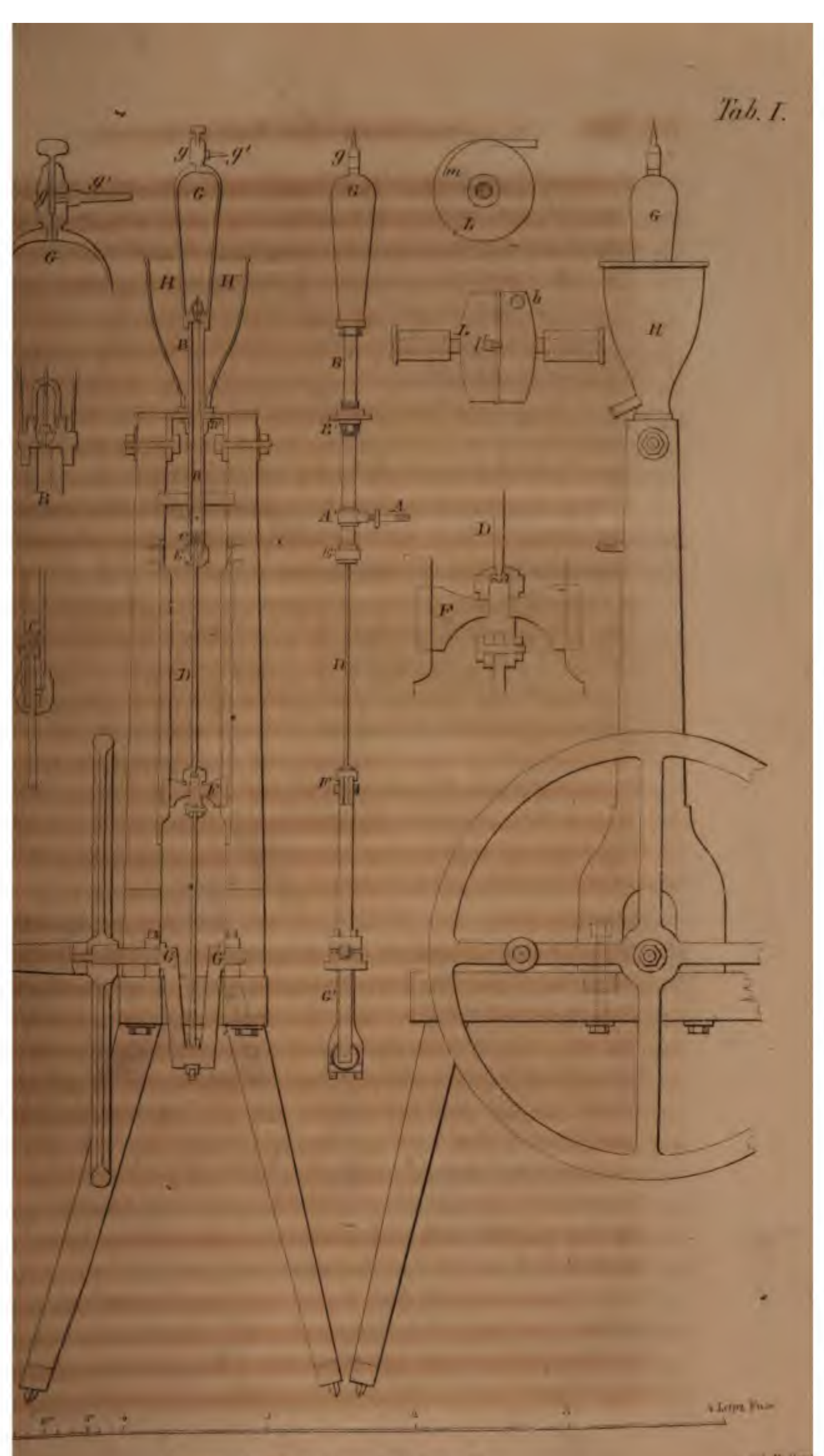
5) Ersparung der *Feuerung* und der Apparate.

6) *Unschädlichkeit für die Gesundheit.* Ein sehr licher Punct, da bekannt ist, wie schädlich namentlich die bleiche auf die Lungen der Arbeiter wirkt.

7) *Schnelligkeit* im Vergleich mit der Rasenbleiche. der Chlorbleiche hat sie diesen Vorzug nicht (da die Stoffe Tage in der zubereiteten Luft bleiben müssen), wenn man Bleichen allein und nicht die bei diesem nöthigen Nebenarb in Betracht zieht.

Besonders anwendbar ist die neue Bleichart auf *Seide*, und *Wollenstoffe* (für diese ist sie *die erste wahre Bleichart*, die bisher bekannten die Farbe nur verdeckten, nicht zerstört ferner für Baumwolle, Leinen u. s. w.

Die Mittheilung dieser Bleichart soll erfolgen, sowie 100 Uebernehmer gefunden haben, deren jeder 100 Gulden Cour. oder 68 Preuss. Thaler zahlt. Für Länder, wo geord Patentgesetzgebung besteht, also für Frankreich, England, amerika, Oestreich und Russland, wird gewünscht, dass ein nehmer sie sich erwerbe und sein Recht durch ein Patent Anmeldungen sind bei C. Leuchs u. Comp. in Nürnberg machen.“


Tab. I.
Journ. f. prakt. Chem. B. 35. H. 2.



XXVII.

Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Stärkemehl.

Von

J. v. Kalinowsky

in Moskau.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Stärkemehl bringt eine saure Verbindung hervor, in welcher die Elemente der angewandten Substanzen enthalten sind. Blondeau de Carolles *) hat diese Verbindung untersucht und gefunden, dass die Elemente des Stärkemehls unverändert ihrer Anzahl nach in die Verbindung eingehen, eben so die der Schwefelsäure, nur tritt dasselbe wie bei der Holzfaser ein, dass nämlich die absolute Anzahl der Elemente nicht unveränderlich ist. So fand er ein stärkeschwefelsaures Bleioxyd bestehend aus:

$$C_{36} H_{36} O_{36} + 2 SO_3 + PbO + 2 HO,$$

ein anderes aus:

$$C_{24} H_{24} O_{24} + 2 SO_3 + PbO + 2 HO.$$

Die Zusammensetzung des letztern Salzes hatte das entsprechende Kalksalz:

$$C_{24} H_{24} O_{24} + 2 SO_3 + CaO + 2 HO.$$

Blondeau de Carolles bestimmt dabei nicht, eine wie lange Zeit er die Säure auf die Stärke hat einwirken lassen, nur von dem zweiten Bleisalz giebt er an, dass es durch 36stündige Einwirkung erhalten sei.

Um zu beobachten, welche Producte sich bildeten, wenn man die genannten Reagentien längere oder kürzere Zeit auf einander einwirken lässt, stellte ich im Laboratorium des Hrn. Prof. R. F. Marchand folgende Versuche an:

1) Reine käufliche Stärke wurde mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure im Mörser zerrieben. Es entstand eine weinrothe, zähe, schwer mit dem Pistill zu zerreibende Masse, die zuletzt doch halbflüssig wurde. Sogleich wurde die Masse in Wasser gegossen und bildete darin anfangs steife Stränge, die sich darin bald mit Leichtigkeit auflösten. Die hell-

*) Dies. Journ. Bd. XXXIII. S. 445.

gelbe Auflösung wurde *sogleich* mit kohlensaurem Kalk neutral
sirt, den folgenden Tag abfiltrirt und behutsam auf dem Sandbad
bis zur Sirupsconsistenz eingedampft. Dabei schied sich ein
grosse Menge Gips ab, ohne dass die Flüssigkeit sauer wurde, so
dass keine Zersetzung eingetreten war. Nach wiederholter Fil
tration und starkem Eindampfen im Wasserbade wurde keine
Schwefelsäure mehr durch Chlorbaryum entdeckt. Die sehr dicke
Flüssigkeit, welche ausserordentlich langsam filtrirte, konnte
nicht wohl ohne Zersetzung im Wasserbade bis zur Trockne ein-
gedampft werden, ohne dass man wieder Schwefelsäure auffand,
sie sich also etwas zerlegt hatte. Sie nur im Vacuum über
Schwefelsäure einzutrocknen, erforderte eine ausserordentlich
lange Zeit; daher wurde sie mit einem grossen Ueberschuss von
absolutem Alkohol versetzt, welcher namentlich etwa gebildeten
Zucker und andere Stoffe nebst dem Wasser entfernen sollte.

Der Alkohol schlug das stärkeschwefelsaure Kalksalz als
eine honigartige, zähe, gelbe Masse nieder, welche, anhaltend mit
Alkohol erschöpft, in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht
wurde, woselbst sie nach einigen Tagen trocken, weiss, email-
artig und sehr brüchig wurde.

Der Alkohol hatte in der That eine gewisse Quantität von
Traubenzucker ausgezogen, denn sowohl die Kupferoxydprobe
als die Polarisation des Lichtes wies denselben in ziemlich bedeu-
tender Menge nach. Zu gleicher Zeit war noch eine kleine
Quantität eines pflanzenschwefelsauren Kalksalzes ausgezogen,
dessen Menge jedoch zu gering war, um die Entscheidung zu ge-
statten, ob es das andere unlösliche Kalksalz sei, welches sich
hier in geringer Menge gelöst hatte.

Der stärkeschwefelsaure Kalk wurde im Vacuum so lange ge-
lassen, bis eine feingeriebene, abgewogene Menge innerhalb acht
Tagen keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, und sodann analysirt.
Ich versuchte sie bei 100° zu trocknen, indessen ohne Anwen-
dung der Luftpumpe quoll die Masse dabei so auf, dass sie aus dem
Gefässe herausstieg. Sie zersetzte sich dabei nicht, gerieth aber
in eine halbe Schmelzung, welche es fast unmöglich machte, sie
auf diese Weise zu behandeln. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei
100° chemisch gebundenes Wasser entweicht, welches aber nicht
quantitativ bestimmt werden konnte.

Das Salz wurde auf die gewöhnliche Weise verbrannt:

0,9105 Grm. lieferten 1,1475 Grm. Kohlensäure,
0,463 - Wasser.
34,36 Proc. C und 5,65 Proc. H.

0,500 Grm. wurden mit Salpeter und kohlensaurem Natron emengt und geglüht. Durch Fällen der sauren Lösung mit hlorbaryum wurden 0,245 schwefelsaure Baryterde erhalten = ,08419 Schwefelsäure oder 16,83 Proc.

0,575 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0805 Grm. schwefelıure Kalkerde oder 14 Proc. Darin sind 57 Proc. Kalkerde nthalten.

Die Menge der mit der Kalkerde verbundenen Schwefelsäure t 8,3 Th., es sind also zwei Aequivalente Schwefelsäure, welche 5,6 Proc. entsprechen; 16,8 Proc. sind gefunden.

Die Zusammensetzung des Salzes wäre demnach:

C	=	34,36
H	=	5,65
O	=	37,46
$\dddot{S}$	=	16,83
$\dot{C}a$	=	5,70
		100,00.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der, welche Hr. londeau de Carolles angiebt, so findet man eine völlige ebereinstimmung bis auf eine geringe Differenz im Wasserstoff, ber eine sehr bedeutende im Kohlenstoff.

Dieser Chemiker fand nämlich folgende Zahlen, welche er it der beigefügten Berechnung in Uebereinstimmung brachte.

$$2\,(C_{12}\,H_{12}\,O_{12})\,^{*})\;2\,\dddot{S} + \dot{C}a + 2\,HO.$$

		Ber.	Gef.
C	=	29,58	29,48
H	=	5,34	5,22
O	=	42,72	41,76
$\dddot{S}$	=	16,47	16,00
$\dot{C}a$	=	5,85	5,68
		100,00	98,14.

*) C = 75; H = 12,5; Ca = 250.

Es hätte dieser Ueberschuss im Kohlenstoff durch schweflige Säure herbeigeführt werden können, obwohl diess nicht wahrscheinlich war. Um mich dagegen zu sichern, wurde zwischen den Kaliapparat und das Chlorcalciumrohr ein Bleisuperoxydröhrchen gelegt, welches die etwa gebildete schweflige Säure aufnehmen musste.

Die zweite Analyse lieferte:

0,680 Grm. gaben 0,885 Grm. Kohlensäure und
0,345 Wasser.

34,50 Proc. C und 5,63 Proc. H.

0,6065 hinterliessen beim Glühen 0,0835 Grm. schwefelsaure Kalkerde = 13,7 oder 5,6 Proc. CaO.

0,627 Grm. gaben 0,302 schwefelsaure Baryterde oder 16,5 Proc. Schwefelsäure. Die doppelte Menge der in dem Kalksulphat enthaltenen würde 16,2 sein.

Diese Analyse stimmt genau mit der ersten und der Kohlenstoff-Ueberschuss rührt somit keinenfalls von schwefliger Säure her. Ausserdem ist zu bemerken, dass das Bleisuperoxydröhrchen nichts an Gewicht zugenommen hatte.

2) Da zu vermuthen stand, dass Hr. Carolles seine Reaction vielleicht länger fortgesetzt hatte als ich in diesem Versuche, so blieb die concentrirte Schwefelsäure mit der darin zerriebenen Stärke vierundzwanzig Stunden in Berührung. Nach Verlauf dieser Zeit war die weinrothe Flüssigkeit braun geworden. Sie wurde in Wasser gelöst und eben so behandelt wie die erste Masse; die vom Gips abfiltrirte Flüssigkeit war theebraun; bis zur Sirupsdicke eingedampft und häufig von dem sich ausscheidenden Gipse abfiltrirt, wurde sie mit Alkohol ausgezogen. Die im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknete Masse war nicht so hell als die der ersten Bereitung, doch ziemlich gelb gefärbt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,5615 Grm. gaben 0,719 Grm. Kohlensäure und
0,2095 Aq.

34,94 Proc. C und 5,70 Proc. H.

Die Menge der Schwefelsäure und der Kalkerde war ebenfalls so gross wie in der vorher analysirten Verbindung, nämlich 16,4 Proc. $\dddot{S}$ und 5,2 Proc. $\dot{C}a$.

Beide Salze waren also völlig identisch. Auch hier war in dem alkoholischen Auszuge Zucker mit Leichtigkeit aufzufinden.

3) Die mit der concentrirten Schwefelsäure zerriebene Stärke wurde nun sieben Tage mit derselben in Berührung gelassen. Auf die oben angegebene Weise behandelt, lieferten diese Agentien eine Masse, welche mit dem so eben beschriebenen Producte bis auf eine etwas dunklere Farbe die grösste Aehnlichkeit in physikalischer Beziehung besass. Die alkoholische Flüssigkeit wies noch deutlich Zucker nach; ob mehr als vorher oder weniger, will ich nicht entscheiden. In der chemischen Zusammensetzung fand jedoch ein wesentlicher Unterschied statt.

0,7765 Grm. gaben 0,957 Grm. Kohlensäure und
0,397 Grm. Wasser.
33,78 Proc. C und 5,68 Proc. H.

0,9075 Grm. gaben 0,3455 schwefelsaure Baryterde oder 13 Proc. Schwefelsäure.

0,6395 Grm. gaben beim Glühen einen Rückstand von 0,072 Grm. schwefelsaurer Kalkerde oder 11,25 Proc., diese enthalten 4,73 Th. Kalkerde. Die doppelte Menge der damit verbundenen Schwefelsäure ist = 2. 6,62 = 13,24.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

C	=	33,78
H	=	5,68
O	=	42,78
$\dddot{S}$	=	13,00
$\dot{C}a$	=	4,75
		100,00.

Aus den Untersuchungen von Blond. de Carolles schien sich zu ergeben, dass die Holzfaser und die Stärke sich unmittelbar mit der Schwefelsäure verbinden können, ohne eine Aenderung der Bestandtheile zu erfahren. Dass diess jedoch nicht immer der Fall sei, ergiebt sich aus den eben angeführten Analysen, so wie aus einer, welche Carolles für dasselbe Salz mittheilt (s. o.). In der That hätte sich der Sauerstoff zu dem gefundenen Wasserstoff dann stets verhalten müssen wie 8 : 1, während er sich bei Bl. de Carolles verhielt wie 43,76 : 5,22, und nicht wie 41,76 : 5,22, wie er berechnet.

Wenn man indessen die andere Analyse von Carolles vergleicht, so kann man nicht anstehen, seine Annahme, dass das

relative Verhältniss von C : H : O unverändert wie in der Stärke geblieben sei, nicht unbegründet zu finden.

Da ich für die ersten beiden Fälle bis auf den Kohlenstoff mit Bl. de Carolles übereinstimmte, so fürchtete ich, mein Präparat möchte noch, trotz des Auswaschens mit Alkohol, Zucker enthalten haben. Indessen ergab sich bei der Prüfung des Kalksalzes mit Kupfervitriol und Kali die Abwesenheit dieses Stoffes vollkommen. Es scheint vielmehr, dass sich bei einer Einwirkung der Schwefelsäure von einer gewissen Kräftigkeit die Erscheinungen modificiren können, jedenfalls dass die Dauer des Einflusses nicht ohne wesentliche Folgen für das Product, welches gewonnen wird, sei.

Obgleich die beiden ersten verschiedenen Bereitungen des Kalksalzes ein gleiches Product lieferten, so scheint es doch, als ob die Verbindung keine einfache sei. Es sind dem Körper wahrscheinlich noch Nebenproducte beigemischt, welche, da das Salz nicht krystallisirt, nicht abgeschieden werden können.

Bei dem dritten Salze finden wir hingegen wieder ein ganz einfaches Verhältniss; es entspricht nämlich das Resultat der Analyse der Formel:

$$C_{32}\,H_{32}\,O_{31},\ 2\,SO_3,\ CaO.$$

Dieselbe giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{32}	= 2400	33,10	33,7
H_{32}	= 400	5,51	5,6
O_{31}	= 3100	42,70	43,0
$2\,\dddot{S}$	= 1000	13,87	13,0
$\dot{C}a$	= 350	4,82	4,7
	7250	100,00	100,0.

Wenn wir die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure darin annehmen, so haben wir:

$$C_{32}\,H_{32}\,O_{32},\ S_2O_5,\ CaO,$$

also die Elemente der Stärke unverändert. Die Schwefelsäure pflegt bekanntlich auf diese Weise nur aufzutreten, wenn zugleich Wasserstoff aus der organischen Verbindung ausscheidet; diess kann hier nicht angenommen werden. Leicht ist es aber möglich, dass eben durch die offenbar gleichzeitige Bildung anderer Stoffe diese Reaction eingeleitet wird.

Ich begnüge mich hier, darauf aufmerksam zu machen, dass
Reaction je nach ihrer Dauer mit denselben Substanzen so
chaus verschiedene Producte liefern kann, dass es also etwas
vagt erscheinen möchte, aus dieser Classe von Verbindungen
en Anhalt für die Zahl der Aequivalente abzuleiten, welche
ι in dem Stoffe finden, der mit der organischen Säure sich
einigt hat.

Ich würde nicht versäumt haben, mich sorgfältig damit zu
chäftigen, welche Umstände die Verschiedenheit in der Bil-
g der erwähnten Verbindungen begleiten, wenn nicht so eben
Ankündigung des Hrn. Fehling *) uns benachrichtigte,
s er mit dem sorgfältigen Studium dieses Gegenstandes be-
äftigt sei.

Es ist sonderbar, dass sich bei der Einwirkung der Schwefel-
re auf die Stärke in der Kälte nicht eine schwarze, kohlen-
liche Masse bildet, welche doch bei der Reaction auf Holz,
ier und andere Stoffe, bei dem Alkohol und Holzgeist in der
rme sich bildet. Ihre Entstehung ist immer mit Kohlensäure-
Schwefligsäure-Entwickelung verbunden.

Hr. Erdmann hat bekanntlich in der schwarzen, aus Alko-
entstehenden Masse eine schwefelhaltige Säure erkannt, die
Thiomelansäure genannt hat. Die aus dem Holzgeist entste-
de Verbindung hat eine durchaus davon verschiedene Zusam-
isetzung und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Stoff, der
diese Weise sich bildet, ein verwickeltes Zersetzungsproduct,
leicht nicht von constanter Zusammensetzung ist.

Sehr verschieden von der Thiomelansäure und den analogen
bindungen, welche in der Hitze entstehen, sind die Stoffe,
che durch Schwefelsäure bei längerer Einwirkung auf Holz
ler Kälte entstehen.

Bekanntlich hat man diese Stoffe gleichfalls früher immer mit
ι Namen Kohle bezeichnet. Hr. Prof. Marchand hat diesen
ff untersucht und mir gestattet, seine Resultate hier mitzu-
len.

Durch eine 4 Wochen anhaltende Einwirkung der Schwefel-
'e auf feines Papier (schwedisches Filtrirpapier) war eine
varze, sehr schwer auszuwaschende und sehr hygroskopische

*) Annalen der Chem. u. Pharm. LIII. S. 135.

Masse erhalten, während eine Holzschwefelsäure sich gleichzeitig gebildet hatte.

Die Analyse der bei 180° im luftleeren Raume getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

0,693 Grm. lieferten 1,695 Grm. C̈ und
0,243 Grm. Aq.
66,82 Proc. C und 3,90 Proc. H.

0,4285 Grm. gaben bei Bestimmung des Schwefels 0,0175 Grm. schwefelsauren Baryt oder 1,4 Proc. Schwefelsäure.

0,867 Grm. hinterliessen 0,0073 Grm. Asche oder 0,8 Proc. meist schwefelsaure Kalkerde.

Die Schwefelsäure, welche mehr in der Substanz war als zur Bildung der schwefelsauren Kalkerde gehörte, war offenbar durch noch nicht vollendetes Auswaschen anhängend zurückgeblieben.

Die Verbindung hat, wie man sieht, nicht die geringste Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit der Thiomelansäure. Das Kalksalz der abgeschiedenen Holzschwefelsäure hatte folgende Zusammensetzung:

0,2385 Grm. gaben 0,406 Grm. C̈ und
0,143 Grm. Aq.
46,42 Proc. C und 6,66 Proc. H.

0,706 Grm. gaben 0,223 schwefelsaure Kalkerde,
31,5 Proc.

0,854 Grm. gaben 0,267 schwefelsaure Kalkerde,
31,26 Proc.

Die Quantität der gefundenen Schwefelsäure reichte nur hin, um diese Mengen von Gips zu bilden.

Nach Abzug der Asche würde die schwarze Substanz bestehen aus:

$$\begin{aligned} C &= 68,04 \\ H &= \ \ 3,97 \\ O &= 27,99 \\ \hline & \ \ 100,00. \end{aligned}$$

Das Verhältniss von C : H : O ist ein ziemlich einfaches, nämlich 30:10:9. Eine solche Verbindung würde enthalten C = 68,7, H = 3,8 und O = 27,5.

Die Zusammensetzung des Kalksalzes führt zu keiner ein-
:hen Formel und es ist kein Zweifel, dass durch die modificirte
nwirkung der Reagentien auch hier eine wesentliche Verschie-
nheit herbeigeführt werden kann, wie bei den Producten der
ärke.

Will man die gefundene Zusammensetzung des Kalksalzes
it einer Formel auszudrücken suchen, so stimmt mit den Ana-
sen folgende, wenig mit der Zusammensetzung der Holzfaser
ereinstimmende zusammen:

		Ber.	Gef.
C_{33}	= 2475	46,47	46,42
N_{28}	= 350	6,57	6,66
O_8	= 800	15,04	15,34
$2\ddot{S}Ca$	= 1700	31,92	31,58
	5325	100,00	100,00.

Bei einer zweiten Bereitung hatte die Schwefelsäure die
reifache Zeit auf das Papier eingewirkt; die schwarze Masse,
ie sich gebildet hatte, war ausserordentlich leicht durch Aus-
aschen von der anhängenden Säure zu befreien. Sie zeigte eine
hnliche Zusammensetzung wie die eben angeführte.

1,368 Grm. des trocknen Kalksalzes gaben 0,445 Grm. Rück-
tand, aus schwefelsaurem Kalk bestehend, = 32,52, also ähn-
ch wie die zuerst dargestellte Verbindung.

XXVIII.

Jeber die Einwirkung des Gerbstoffes auf die Stärke.

Von

J. v. Kalinowsky.

Es ist dekannt, dass Gerbsäure-Auflösung eine durchsichtige,
wässerige Stärkeflüssigkeit in der Kälte trübt und endlich einen
grauen, undurchsichtigen, flockigen Niederschlag liefert, der
sich zu einem Magma vereinigt; durch die Wärme löst er sich
auf und erscheint beim Erkalten der Flüssigkeit wieder.

Ich erhielt diesen erwähnten Niederschlag, dessen Zusam-
mensetzung ich näher zu untersuchen wünschte.

Ich versetzte wässerige kalte Stärkemehlflüssigkeit mit einer Auflösung von reinem Gerbstoff; um den Niederschlag von anhängendem Gerbstoff zu befreien, kochte ich ihn so lange mit Alkohol aus, als die durchgehende Flüssigkeit noch auf schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd reagirte. Sehr bald bemerkte ich jedoch, dass auf diese Weise der Stärke aller Gerbstoff entzogen werden könne. Als die Masse durch Alkohol erschöpft war, wurde dieselbe in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht; nach dem Trocknen darin stellte sie eine dem arabischen Gummi ganz ähnliche, geschmacklose, schwer zu zerreibende Masse dar, welche in kaltem Wasser gelatinös aufquoll und durch Jod sich blau färbte. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschien sie als homogene, durchsichtige, zerrissene Stärkepartikelchen von verschiedener Grösse. Eisenvitriol färbte weder die Masse selbst, noch die mit ihr in Berührung gewesene Flüssigkeit; Jod bläute auch diese.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

0,493 Grm. lieferten 0,821 Grm. Kohlensäure und
0,297 Grm. Wasser.
45,41 Proc. C und 6,69 Proc. H.

Diese Analyse zeigte in der That, dass der Gerbstoff fast völlig aus der Verbindung entfernt war.

Da es möglich war, dass der siedende Alkohol die Verbindung zerlegt haben konnte, so wurde der auf gleiche Weise erhaltene Niederschlag decantirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, dieses öfter wiederholt und die Verbindung nun im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie enthielt eine bemerkbare Quantität Gerbsäure, doch auch diese konnte nur anhängend sein, denn bei der Analyse fand sich, dass

0,4095 Grm. der Substanz, die nach 14 Tagen im Vacuum nichts mehr verloren hatte,
0,686 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser

gaben, oder:

45,68	C
6,02	H
48,30	O
100,00.	

Das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff ist hier sehr he 1 : 8, daher die Menge der Gerbsäure nur sehr gering sein an, welche hierin enthalten sein konnte.

Bemerkenswerth ist es, dass die Stärke, wenn sie durch bsäure niedergeschlagen ist, im Vacuum über Schwefelsäure trocknet, ohne dass eine höhere Temperatur darauf eingewirkt te, nach der Formel C_{12} H_{10} O_{10} zusammengesetzt ist, nach der s enthalten muss:

C_{12} =	900	44,44
H_{10} =	125	6,17
O_{10} =	1000	49,39
	2025	100,00,

hrend sie das Aequivalent Wasser, welches sie sonst unter eichen Umständen zurückhält, nun bei 100° verliert.

XXIX.

Ueber die Dichtigkeit der Gasarten.

Von

V. Regnault.

(*Compt. rend. T. XX. No.* 14. *p.* 975.)

Die Methode, welche man gewöhnlich anwendet, um die ichtigkeit eines Gases zu bestimmen, besteht darin, einen Glasllon von sehr grosser Capacität zu wiegen:

1) wenn dieser Ballon mit trockner Luft bei einer bekannn Temperatur t und unter einem atmosphärischen Drucke H füllt ist;

2) nachdem man den Ballon mittelst der Luftpumpe leer gempt, so dass die zurückbleibende Luft nur einen sehr geringen Druck h bei der Temperatur t ausübt, welche ich, der Einfacheit wegen, gleich der setze, bei welcher die erste Bestimmung attfand;

3) nachdem der Ballon mit dem völlig reinen Gase angefüllt ist, bei dem Druck H' und der Temperatur t';

4) endlich, nachdem der Ballon von Neuem ausgepumpt so dass das Gas nur einen sehr geringen Druck ausübt, h', der Temperatur t'.

Es seien P, p, P', p' die vier Gewichte bei diesen Wä gen. Das Gewicht der Luft, welche den Ballon bei der Te ratur t und unter dem Druck $H-h$ anfüllt, ist gleich $P-p$.

Das Gewicht der Luft, welche den Ballon bei 0° und 760 anfüllte, wäre also:

$$(P-p)\frac{760}{H-h}\cdot\frac{1+\alpha t}{1+\varkappa t},$$

wo α den Ausdehnungscoëfficient der Luft, $\varkappa$ den des Glases zeichnet. Das Gewicht des Gases ist $P'-p'$ unter dem Dr $H'-h'$ und bei der Temperatur t'. Das Gewicht des Gases 0° und 760 Mm. wird also sein:

$$(P'-p')\frac{760}{H'-h'}\cdot\frac{1+\alpha t'}{1+\varkappa t'},$$

wenn wir voraussetzen, dass der Ausdehnungscoëfficient des G derselbe ist wie der der Luft.

Die Dichtigkeit des Gases wird also ausgedrückt durch gendes Verhältniss dieser beiden Gewichte:

$$\frac{P'-p'}{P-p}\cdot\frac{H-h}{H'-h'}\cdot\frac{1+\varkappa t}{1+\varkappa t'}\cdot\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}.$$

Diese Methode erfordert die genaue Kenntniss mehrerer l mente, deren gegenwärtige Bestimmung im Allgemeinen gr Unsicherheiten darbietet.

Man muss mit grosser Genauigkeit die Temperaturen t t' kennen, welche die Luft und der Ballon im Augenblicke se Schliessens besitzen. Man begnügt sich gewöhnlich damit, Thermometer zu beobachten, welches in der Nähe des Ball sich befindet; diess Verfahren ist sehr mangelhaft. Das Th mometer wird afficirt durch fremde Umstände, und die Temp tur, welche es anzeigt, kann wesentlich verschieden von der welche die Luft besitzt, in der es sich befindet, und noch von der, welche das Gas im Ballon besitzt.

Die Herren Dumas und Boussingault, welche sich letzt mit so vielem Erfolge *) beschäftigt haben mit der Best

*) *Ann. de Chim. et de Phys. Sér. III. Tom. III. p.* 270. Au in dies. Journ. XXIV. 65.

ung der Dichtigkeit einiger Gase, bringen das Thermometer, welches die Temperatur des Gases anzeigen soll, in die Mitte des Ballons und machen zur grössern Sicherheit die Temperatur nur wenig variabel, indem sie den Ballon in eine künstliche Hülle bringen, welche durch einen Zinkcylinder mit doppelten Wänden gebildet ist, deren Zwischenräume mit Wasser ausgefüllt sind. Dieses hat eine Temperatur, die sehr nahe der Wärme der umgebenden Luft ist. Bei dieser Anordnung kann man annehmen, dass die Temperatur des Gases mit hinreichender Genauigkeit bekannt sei.

Aber viel grössere Ungenauigkeiten bestehen im Wägen des Ballons; denn man muss den Ballon in der Luft wägen; um sein wahres Gewicht zu haben, muss man zu dem scheinbaren Gewichte das Gewicht der Luft hinzurechnen, welches die Hülle des Ballons verdrängt. Dieses Gewicht ist, wenigstens in gewissen Fällen, beträchtlicher als das des Gases, welches den Ballon erfüllt, so dass es nothwendig ist, dass man es mindestens mit gleicher Genauigkeit kenne. Bis zu einem gewissen Puncte sind wir Herren des Gases, welches wir in den Ballon bringen; wir können es so darstellen, dass wir sicher sind, dass es rein sei; diess ist nicht der Fall mit der atmosphärischen Luft, die uns umgiebt; diese müssen wir nehmen, wie sie eben ist. In einem geschlossenen Zimmer kann die Luft in ihrer Zusammensetzung sich merklich ändern; ihre Temperatur, ihr hygrometrischer Zustand wechseln ununterbrochen. Die Herren Dumas und Boussingault haben geglaubt, dem Fehler, welcher hieraus hervorgehen könne, völlig zu begegnen, indem sie unter ihre Wage einen grossen Schrank brachten, der mit Blei ausgelegt war, in welchem der Ballon, an einer Wagschale aufgehängt, schwebte. In dem Schranke befindet sich ein sehr empfindliches Thermometer, welches die Temperatur des Schrankes angiebt. Diese Einrichtung ist ohne Zweifel bei weitem dem gewöhnlichen Verfahren vorzuziehen, nach dem man den Ballon frei in der Luft im Zimmer schweben lässt; im Schranke ist der Ballon geschützt gegen die Luftströmungen, welche die Wägungen sehr unsicher machen; die Temperatur der Luft, in welcher der Ballon sich befindet, ändert sich sehr langsam; dennoch können auf diese Weise nicht alle Fehlerquellen verbannt werden, welche von den Schwankungen in der Zusammensetzung der Luft herrühren. Diese Schwan-

kungen dürfen durchaus nicht vernachlässigt werden, namentlich wenn man mit sehr leichten Gasen, z. B. Wasserstoff, operirt.

Zu derselben Zeit als die Herren Dumas und Boussingault ihre Gaswägungen anstellten, beschäftigte ich mich mit der Bestimmung der Dichtigkeit der Wasserdämpfe unter verschiedenem Drucke, namentlich unter sehr geringem Drucke. Diese Untersuchungen machen einen Theil einer Arbeit über die Hygrometrie aus, welche ich seit mehreren Jahren verfolge. Ich war überrascht von der Unsicherheit der gewöhnlichen Methoden, die Gase zu wägen, namentlich durch den Einfluss der schwankenden Zusammensetzung der Luft, welcher mir von den Physikern nicht hinreichend berücksichtigt schien, und ich gelangte zu einer Methode, welche einen grössern Grad von Genauigkeit und Sicherheit gewährt als irgend eine bisher angewandte.

Ich vermeide, und zwar durch einen sehr einfachen Kunstgriff, die Unsicherheiten, welche aus den Veränderungen der Luft entspringen, in der man den Ballon wägt. Anstatt den an die eine Wagschale angehängten Ballon in das Gleichgewicht zu setzen, indem man Gewichte auf die zweite Schale legt, bringe ich das Gleichgewicht durch einen zweiten Ballon hervor, der hermetisch verschlossen ist und dasselbe äussere Volumen darbietet wie der erste. Diesen zweiten Ballon hängt man an die zweite Schale der Wage an, so dass beide in derselben Luftschicht schweben. Beide Ballons verdrängen ein gleiches Volumen Luft; alle Veränderungen der Luft wirken also auch genau auf dieselbe Weise auf beide Ballons ein, wie z. B. die Veränderungen in der Temperatur, dem Barometerstande und endlich in der Zusammensetzung der Luft. Man hat sich nicht mehr im Augenblicke der Wägungen damit zu beschäftigen, Beobachtungen der Temperatur, des Barometer- und Hygrometerstandes zu machen; es genügt abzuwarten, dass beide Ballons eine gleiche Temperatur angenommen haben; ist das Gleichgewicht einmal hergestellt, so bleiben sie darin ununterbrochen. Man hat also ein sehr sicheres Kennzeichen, um zu wissen, wenn die Wägung aufgezeichnet werden muss.

Diese Methode bietet noch einen andern Vortheil dar: Das Glas ist ein sehr hygrometrischer Körper; die Wassermenge, welche sich auf der Oberfläche condensirt, schwankt mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft; sie muss daher bei den verschie-

denen Wägungen gleichfalls schwanken und neue Fehler herbeiführen. Diese Fehlerquelle ist natürlich bei meinem Verfahren völlig umgangen; beide Ballons sind aus einem und demselben Glase gefertigt, man kann also annehmen, dass sie wesentlich die gleiche Menge von Feuchtigkeit condensiren werden, wenn sie in dieselbe Luft getaucht sind; es wird also genügen, beide Ballons zu gleicher Zeit abzuwischen und sie während einer hinreichend langen Zeit an der Wage aufgehängt zu erhalten, damit sie sich völlig in's Gleichgewicht in Beziehung auf Temperatur und Feuchtigkeitsgrad setzen können. Man erkennt übrigens, dass dieser Zeitpunct eingetreten ist, an der Constanz der Angaben der Wage.

Die Ballons haben die Capacität von etwa 10 Litern. Der, welcher das Gas einschliessen soll, hat eine Fassung mit einem Hahn; diese Fassung ist an dem Hals des Ballons angebracht, und zwar in der Weise, dass der Ballon selbst und sogar der Hahn dem Dampfe des kochenden Wassers ohne Unbequemlichkeit ausgesetzt werden kann. Diese Fassung besteht aus zwei Stücken, die man durch Schrauben gegen einander presst und die einen Ausschnitt zwischen sich haben. Den Hals des Ballons umgiebt man mit einem Wulst von Hanf, der stark imprägnirt ist mit einem Kitt aus gleichen Theilen Mennige und Bleiweiss, welche mit Leinöl zu einem steifen Brei angemacht sind.

Indem man beide Theile der Fassung mit Schrauben an einander presst, drückt man den Wulst in dem Ausschnitte zusammen und der Ueberschuss des Kittes dringt zwischen die beiden genäherten Oberflächen. Damit der Kitt nicht in das Innere des Ballons hineindringen kann, ist der untere Theil des Hahnes ganz genau auf der obern Fläche der Oeffnung des Halses abgeschliffen.

Dieser Kitt erhärtet sehr schnell, namentlich wenn man den Ballon öfters in siedendem Wasserdampf erhitzt; ein Theil des Leinöls wird ausgepresst; der Kitt wird hart wie ein Stein und schliesst fortwährend völlig hermetisch, nicht allein in der Kälte, sondern auch bei hohen Temperaturen, ohne dass plötzliche Temperaturveränderungen Sprünge und Risse veranlassten.

Ist der Ballon mit der Fassung versehen, so bestimme ich genau das Luftvolumen, welches durch seine Oberfläche verdrängt wird. Hierzu fülle ich ihn vollständig mit Wasser und wiege ihn in Wasser, welches genau dieselbe Temperatur besitzt wie das

in ihm enthaltene. Das scheinbare Gewicht des Ballo
Wasser ist hinreichend gering, um bestimmt werden zu kö
indem man ihn an eine Schale einer Fortin'schen Wage b
tigt. Ich nehme den Ballon aus dem Wasser, in welches e
getaucht war, wische ihn ab und wiege ihn, mit Wasser ange
auf einer andern Wage, welche erlaubt, sein Gewicht bis fa
ein Decigramm zu bestimmen. Der Unterschied zwischen
den Wägungen giebt das Gewicht des Wassers, welches d
die Oberfläche des Ballons verdrängt wird.

Ich wählte nun einen zweiten Ballon, von demselben G
angefertigt und von fast derselben Capacität. Ich bestimmt
dieselbe Weise das Gewicht des Wassers, welches sein äus
Volumen verdrängt, mit der Vorsicht, dass das Wasser gena
Temperatur besitze wie das, welches zu der ersten Wägung
dient hatte.

Ich will annehmen, dass das äussere Volumen des zw
Ballons etwas geringer ist als das des ersten, wenn derselb
der Fassung und Hahn versehen ist; ich bringe nun eine me
gene Fassung an den Hals des zweiten Ballons, mit einem H
versehen, um ihn an die Wagschale anzuhängen. Fügt ma
Gewicht des durch diese Fassung verdrängten Wassers zu
hinzu, welches der Ballon verdrängt, und ist es noch um *n* G
men leichter als das durch den ersten Ballon verdrängte Wa
so genügt es, an den zweiten Ballon eine zugeblasene Glasr
zu hängen, welche genau *n* Cubikcentimeter Wasser verdrän

Ehe der zweite Ballon hermetisch verschlossen wird, br
ich eine gewisse Quantität Quecksilber hinein, die so gross
dass, wenn beide Ballons, mit Luft gefüllt, an der Wage au
hängt sind, man auf der Schale mit dem ersten Ballon unge
10 Grammen auflegen muss, um das Gleichgewicht herzuste

Beide auf diese Weise vorgerichtete Ballons sind mehrfa
Prüfungen unterworfen worden, um zu sehen, ob sie allen
forderungen entsprechen. Sie blieben 14 Tage an den V
schalen hängen und das Gleichgewicht blieb völlig cons
obwohl sich während dieser Zeit die Temperatur von 0° bis
und der Barometerstand von 771 Mm. bis 741 Mm. änderte.

Im Allgemeinen wurde nun auf folgende Weise verfah
Nachdem der Ballon so vollständig als möglich ausgepumpt
setzte man ihn in Verbindung mit dem Apparate, aus dem das

ickelt wurde, das untersucht werden sollte, und öffnet den auf die Weise, dass das Gas im Apparat einen unbedeuten-Ueberschuss im Druck beibehält. Ist der Ballon mit Gas it, so setzt man ihn von Neuem mit der Luftpumpe in Verbin-, bringt ein sehr vollständiges Vacuum hervor und füllt den von Neuem mit dem Gase. Um eine jede Temperatur-ection zu vermeiden, welche nothwendiger Weise die Kennt-vom Ausdehnungscoëfficienten des Gases erfordern würde, so e der Ballon in ein Zinkgefäss gestellt, in welchem er mit elzendem Eise vollkommen umgeben wurde. Ehe der Bal-eschlossen wurde, setzte man ihn in unmittelbare Verbin-mit der Atmosphäre, damit sich das Gas mit dem Barometer-k in Gleichgewicht setze. Nachdem der Ballon aus dem herausgenommen worden, wurde er mit Wasser abge-hen, abgewischt und an die Wage gehängt. Es bedarf sehr er Zeit, oft zwei Stunden, damit der Ballon völlig die Tempe-der umgebenden Luft annimmt und die Oberfläche sich mit normalen Feuchtigkeitsmenge bedeckt.

Die Wägungen wurden auf einer ausgezeichneten Wage, von Deleuil ausgeführt und Hrn. Paul Thénard gehörig, ge-it; bei einer Belastung von 1 Kilogramm auf jeder Schale ibt sie noch mit Sicherheit ein halbes Milligramm zu bestim-

Die Wage wurde auf einen Schrank gestellt, der nach von den Herren Dumas und Boussingault benutzten an-tigt war.

Bei meiner Verfahrungsweise wird eine gewöhnliche For-sche Wage vollkommen ausreichen, wenn man nur die Bal-gegen den Luftzug durch einige Pappenbogen schützt. Zu der Wägung nähert sich der Beobachter nicht mehr der e; er beobachtet die Schwingungen des Wagebalkens durch ernrohr.

Die Herren Dumas und Boussingault haben in ihrer ndlung einen Umstand angegeben, welcher oft Fehler bei Wägungen hervorrufen kann. Wenn man den Ballon mit n trocknen leinenen Tuche abwischt, so elektrisirt man ihn bemerkbar. Ich war erstaunt über die ausserordentlich lange welche erforderlich ist, um die Elektricität zu zerstreuen; eriebene Ballon wog in den ersten Augenblicken $\frac{3}{4}$ Grammen als sein eigentliches Gewicht war; noch nach einer Stunde

hatte er einen Ueberschuss von 0,15 Grammen. Nach 5 Stunden war er noch mehr als 1 Centigrm. schwerer. Der Einfluss der Elektricität ist noch bemerkbarer, wenn die Wände des Schrankes mit Blei ausgelegt sind und der Ballon denselben ziemlich nahe ist.

Die Elektricität verschwindet augenblicklich, wenn man den Ballon mit einem feuchten Tuche reibt. Bei allen meinen Versuchen habe ich den Ballon mit einer Serviette abgetrocknet, welche mit destillirtem Wasser schwach angefeuchtet war; und ehe ich denselben an die Wage hing, überzeugte ich mich durch ein Goldblatt-Elektroskop, dass keine Spur von Elektricität vorhanden war.

Die Ballons blieben bis zum andern Tage an der Wage hängen, um sicher zu sein, dass ihr Gewicht völlig constant blieb. Der barometrische Druck, so wie die Spannkraft des Gases, welches in dem Ballon nach dem Auspumpen zurückblieb, wurden durch einen eigenthümlichen Apparat gemessen, den ich *barometrisches Manometer* nenne. Dieser Apparat kann leicht und mit wenig Kosten construirt werden und bietet dabei eine grössere Genauigkeit dar, als man mit dem grössten Barometer erlangen kann. Er besteht aus zwei Röhren, *A* und *B*, welche an einer Platte befestigt sind, die selbst unbeweglich an einer senkrechten Mauer angebracht ist.

Die Röhre *A* ist ein Barometer von 20 Millim. innerem Durchmesser. Man kocht das Quecksilber darin mit der grössten Sorgfalt aus und stürzt dann die Röhre in eine Wanne um, die mit trocknem Quecksilber angefüllt ist. Die Wanne besteht aus einem gusseisernen rechtwinkeligen Kästchen mit zwei Abtheilungen; die kleinere dient als Gefäss für das Barometer. In die zweite Abtheilung taucht die Röhre *B*, welche denselben Durchmesser hat wie *A* und welche mittelst einer Bleiröhre mit den Apparaten in Verbindung gesetzt werden kann, in denen der Druck gemessen werden soll, der geringer ist als der der Atmosphäre. Ein Hahn, der an dieser Abtheilung angebracht ist, erlaubt das Niveau des Quecksilbers zu erniedrigen.

Will man mit Hülfe des Apparates den atmosphärischen Druck bestimmen, so giesst man Quecksilber in die Wanne, so dass sein Niveau die Scheidewand übersteigt; sodann lässt man *eine Schraube*, welche oben und unten mit einer geschwärzten

itze versehen ist, hinab, bis die untere Spitze das Niveau des
ecksilbers genau berührt, und misst nun, mit Hülfe eines Kathe-
meters, die Differenz der Höhe zwischen dem Niveau des Queck-
bers im Barometer und der oberen Spitze der Schraube, und
lt zu der Höhe selbst die Entfernung beider Spitzen von einan-
r. Nachdem man den Ballon mit Gas gewogen hat, pumpt
n ihn leer. Zu diesem Zwecke bringt man ihn von Neuem in
Eis und setzt mittelst einer dreischenkeligen Röhre ihn
rseits mit der Luftpumpe, andererseits mit der Röhre des
nometers in Verbindung. Nachdem das Vacuum hergestellt
, trennt man die Luftpumpe und misst nach einiger Zeit mit
m Kathetometer die Differenz zwischen beiden Quecksilber-
len in den Röhren A und B. Die Spannkraft des Gases wird
rch die Grösse dieser Differenz gemessen.

Die Scheidewand, welche die kleine Wanne in zwei Hälften
lt, ist nothwendig, um das Barometer luftleer zu halten; ich
be gefunden, dass, wenn man häufig und in grossen Schwin-
ngen das Quecksilber bewegt, sich sehr bald etwas Luft in den
ren Raum begiebt und man sehr merkliche Fehler nach einiger
it an dem Instrumente bemerkt. Die Gegenwart der Scheide-
nd erlaubt, die beiden Abtheilungen zu trennen, im Augenblick
o man auspumpt und die Luft wieder hinzulässt.

Der leere Ballon wird mit den angegebenen Vorsichtsmaass-
geln gewogen. Die Differenz $P-p$ zwischen den in beiden
gungen erhaltenen Gewichten stellt das Gewicht des Gases
r, welches den Ballon bei 0° anfüllt, unter einem Druck, gleich
m barometrischen Druck H, im Augenblicke des Schliessens
Hahnes beobachtet, weniger der elastischen Kraft h des Gases,
lches im Ballon nach der Entleerung zurückgeblieben war.
s Gewicht des Gases bei 0° unter dem normalen Drucke von
0 Mm. ist also:

$$(P-p)\,\frac{760}{H-h}.$$

Um eine neue Gaswägung anzustellen, setzt man den leeren
llon, umgeben mit schmelzendem Eise, in Verbindung mit dem
parate, der das Gas erzeugt, und beginnt von Neuem mit den
gegebenen Operationen. Das Gas wird mithin bei jeder neuen
rsuchung nur reiner. Ich habe bemerkt, dass man erst nach
vierten Füllung ein Gas erhält, welches durchaus dasselbe

Gewicht zeigt. Früher pflegte man nach der dritten Füllung zur Wägung zu schreiten.

Es ist rathsam, sich davon zu unterrichten, ob das Gas, mit welchem man operirt, dem Mariotte'schen Gesetze folgt, bei Drucken, welche schwächer als der gewöhnliche atmosphärische sind; diese Prüfung ist durchaus nothwendig, wenn man das specifische Gewicht der Gase zu der Bestimmung der chemischen Aequivalente benutzen will. Denn das Gesetz der Gasvolumina und der einfachen Beziehungen, welche zwischen ihrer Dichtigkeit und den Atomgewichten bestehen, existiren streng genommen nur bis zu einer gewissen Grenze, nie für den Zustand der äussersten Verdünnung; man muss sich daher überzeugen, ob die Abweichung von diesen Gesetzen nicht schon bei dem Atmosphärendruck bemerkbar wird.

Diese Prüfung stellt man auf folgende Weise an: Nachdem man den Ballon bei 0° und unter dem Atmosphärendruck mit dem Gase gewogen hat, setzt man ihn in das Eis und verbindet ihn mit der Luftpumpe und der Röhre *B* des Manometers; man evacuirt ihn zum Theil und entfernt die Luftpumpe. Nach einer Stunde misst man die Differenz des Niveau's beider Quecksilber-Säulen, welche die Spannkraft des im Ballon zurückbleibenden Gases giebt. Man schliesst den Hahn und wiegt den Ballon.

Man bestimmt auf diese Weise mit grosser Genauigkeit das Gewicht des Gases, welches den Ballon unter mehr und mehr vermindertem Druck erfüllt, bei derselben Temperatur 0°; hierdurch kann man sich also versichern, ob diese Wägungen dem Mariotte'schen Gesetze entsprechen. Dieses Verfahren ist bei weitem genauer als das, welches auf das Messen der Volumina sich bezieht; es gestattet, mit Gasen zu operiren, welche ganz genau bei derselben Temperatur sich erhalten.

Man wird unten die Beispiele dieser Prüfung für die Luft und die Kohlensäure finden.

Endlich kann man mit dem Ballon, wie er vorgerichtet ist, das Gewicht des Gases bestimmen, welches den Ballon bei der Temperatur von 100° unter dem atmosphärischen Druck erfüllt, also auch die Dichtigkeit des Gases, verglichen mit der der Luft bei 100°. Diese Dichtigkeit muss ganz genau dieselbe sein wie die, welche aus den Wägungen bei 0° abgeleitet ist, damit die *Dichtigkeit* zu Bestimmung des Atomgewichtes dienen könne;

n hierzu ist nöthig, dass das Gas dieselbe Ausdehnung zeige die Luft. Jedenfalls kann man aus dem Gewichte des Gases, ches den Ballon bei 100° und bei 0° erfüllt, den Ausdehnungsfficienten des Gases berechnen.

Es sei P das Gewicht des Gases, welches den Ballon bei 0° 760 Mm. erfüllt,

p der Gewichtsverlust, welchen der Ballon erleidet, wenn der Temperatur T unter dem Drucke Ho' ausgesetzt ist; das wicht des Gases, welches den Ballon bei 0° und Ho' Druck ert, wird sein:

$$P \frac{Ho'}{760};$$

das Gewicht des Gases, welches den Ballon bei T^o unter dem cke Ho' erfüllt, ist:

$$\left(Po \frac{Ho'}{760} - p\right).$$

Das Gewicht des Gases, welches unter denselben Verhälten der Temperatur und des Druckes den Ballon erfüllen de, von der Capacität, die er bei 0° besitzt, würde dann sein

$$\left(Po \frac{Ho'}{760} - p\right) \left(\frac{1}{1 + \varkappa T}\right),$$

unter 760 Mm. Druck:

$$\left(Po \frac{Ho'}{760} - p\right) \left(\frac{1}{1 + \varkappa T}\right) \frac{760}{Ho'}.$$

Das Verhältniss der Dichtigkeiten desselben Gases bei 0° T^o ist:

$$\frac{\left(Po \frac{Ho'}{760} - p\right)}{Po} \frac{1}{1 + \varkappa T} \frac{760}{Ho'};$$

es Verhältniss ist aber auch gleich:

$$\frac{1}{1 + \alpha' T},$$

n α' der Ausdehnungscoëfficient des Gases ist; folglich ist

$$\frac{1}{1 + \alpha' T} = \frac{\left(Po \frac{Ho'}{760} - p\right)}{Po} \frac{1}{1 + \varkappa T} \frac{760}{Ho'},$$

aus α' abgeleitet werden kann.

Um den Ballon der Temperatur des siedenden Wassers au-zusetzen, hänge ich ihn mitten in einem grossen galvanisirten Ei-senblechgefäss auf, von 0,80‴ Höhe und 0,45‴ Durchmesser; der Hahn befindet sich unmittelbar unter dem Deckel. Bei andern Versuchen tauchte der Hahn selbst in den Dampf ein, und ich handhabte ihn mittelst eines Schlüssels, der die Seitenwand des Gefässes durch eine Tubulatur durchdrang. Der Kessel enthielt eine Wasserschicht von 2 Decimeter Dicke.

Endlich kann man sich überzeugen, ob das Gas, wenn es bis zu 100° erwärmt ist, dem Mariotte'schen Gesetze folgt; es genügt hierzu, die Versuche zu wiederholen, wenn der Ballon im heissen Wasserdampfe sich befindet, welche angestellt wurden, während er von dem schmelzenden Eise umgeben war.

Kurz, das Verfahren, welches ich beschrieben habe, erlaubt die Dichtigkeiten der Gase mit grösserer Genauigkeit und ohne viel grössere Mühe zu bestimmen als bisher. Es giebt die Dichtigkeiten bei 0° und 100°, es giebt den Ausdehnungscoëfficienten der Gase unmittelbar; endlich lässt es mit grosser Schärfe erkennen, ob das Gas dem Mariotte'schen Gesetze zwischen 0° und 100° folgt.

Ich will jetzt die Resultate der von mir angestellten Versuche mittheilen, ohne einen einzigen auszulassen, damit man beurtheilen kann, welcher Grad von Genauigkeit hierbei zu erreichen ist.

Untersuchungen über die atmosphärische Luft.

Bestimmung des Gewichtes der trocknen Luft, welche den Ballon bei 0° und 760 Mm. Druck anfüllt.

Die Luft war von einem grossen Hofe geschöpft worden, durchstrich zuerst eine grosse Uförmige Röhre, gefüllt mit Glasstückchen, die mit einer concentrirten Kalilösung benetzt waren, sodann eine zweite Röhre, welche mit Stücken von kaustischem Kali angefüllt war, und endlich eine dritte Röhre, in der sich Bimsstein, mit Schwefelsäure getränkt, befand. Nachdem der Ballon durch Aspiration mit Luft gefüllt war, so wandte man einen überschüssigen Druck an, indem man die Luft mit Hülfe eines Blasebalges hineintrieb.

Um den Druck in dem Ballon mit dem der Atmosphäre in das Gleichgewicht zu setzen, hob man eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette, in welche eine lange Röhre eintauchte, die unmittelbar mit dem Ballon in Verbindung stand. Diese letzte Vorsicht ist unumgänglich nöthig, denn die in dem Ballon eingeschlossene Luft findet sich oft unter einem geringeren Drucke als der der Atmosphäre ist, da das Gas beim Hindurchströmen durch die kleinen Lücken der U förmigen Röhre einigen Widerstand findet.

I. Ballon voll Luft im Eise. Höhe des Barometers, auf 0° reducirt, im Augenblick des Schliessens des Hahnes $Ho = 761{,}19$ Mm.

Zugelegtes Gewicht $p = 1{,}487$ Grm.

Ballon, leer von Luft, im Eise; Spannkraft der im Ballon zurückgebliebenen Luft im Augenblicke des Schliessens des Hahnes $ho = 8{,}43$ Mm.

Zugelegtes Gewicht $P = 14{,}141$ Grm.

Gewicht der Luft, welche durch die Luftpumpe aus dem Ballon herausgepumpt war 12,654, bei einem Druck von 752,76 Mm.

Das Gewicht der Luft also, welche den Ballon bei 0° und 760 Mm. erfüllte = 12,7744 Grm.

II.	Gefüllter Ballon	Ho	=	754,66 Mm.
		p	=	1,583 Grm.
	Leerer Ballon	ho	=	7,00
		P	=	14,1555 Grm.
	Gewicht der Luft bei 0° u. 760 Mm.		=	12,7800 Grm.
III.	Gefüllter Ballon	Ho	=	758,61 Mm.
		p	=	1,516 Grm.
	Leerer Ballon	ho	=	4,62 Mm.
		P	=	14,196 Grm.
	Gewicht der Luft bei 0° u. 760 Mm.		=	12,7809 Grm.
IV.	Gefüllter Ballon	Ho	=	746,10 Mm.
		p	=	1,718 Grm.
	Leerer Ballon	ho	=	2,93 Mm.
		P	=	14,2115 Grm.
	Gewicht der Luft		=	12,7764 Grm.

V.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 747,23 Mm.
		p	= 1,7005 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,97 Mm.
		P	= 14,232 Grm.
	Gewicht der Luft		= 12,7795 Grm.
VI.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 747,21
		p	= 1,699.
	Leerer Ballon	*ho*	= 7,56 Mm.
		P	= 14,1345 Grm.
	Gewicht der Luft		= 12,7775 Grm.
VII.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 753,76
		p	= 1,4375.
	Leerer Ballon	*ho*	= 5,97 Mm.
		P	= 14,013 Grm.
	Gewicht der Luft		= 12,7808 Grm.
VIII.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 774,46 Mm.
		p	= 1,06663 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 5,58 Mm.
		P	= 13,9915 Grm.
	Gewicht der Luft		= 12,7759 Grm.
IX.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 774,41
		p	= 1,064.
	Leerer Ballon	*ho*	= 5,58 Mm.
		P	= 13,9915 Grm.
	Gewicht der Luft bei 0° u. 760 Mm.		= 12,7774 Grm.

Die Gewichte der Luft, welche den Ballon bei 0° und 760 Mm erfüllt, sind also gefunden worden zu:

I.	12,7744 Grm.
II.	12,7800
III.	12,7809
IV.	12,7764
V.	12,7795
VI.	12,7775
VII.	12,7808
VIII.	12,7759
IX.	12,7790
Mittel	12,7781.

Die grösste Differenz in den einzelnen Versuchen erhebt sich bis auf 0,0065 oder $\frac{1}{2000}$ der gefundenen Zahl. Diese Differenz rührt wahrscheinlich mehr von dem Wechsel in der Zusammensetzung der Luft her, als von Beobachtungsfehlern.

Man bezieht jetzt allgemein die Dichtigkeiten der Gase auf die der atmosphärischen Luft; dieses Uebereinkommen hat etwas Beschwerliches, denn es setzt voraus, dass die Zusammensetzung der Luft durchaus unveränderlich sei. Es wäre sehr zu wünschen, dass in Zukunft die Dichtigkeit der Gase auf ein einfach und leicht rein darzustellendes einfaches Gas bezogen würde, z. B. auf den Sauerstoff.

Diese Wahl würde um so annehmbarer sein, da man diesen Körper schon zum Ausgangspunct für die chemischen Aequivalente gewählt hat.

Prüfung des Mariotte'schen Gesetzes für die atmosphärische Luft.

Im Versuch No. IV wurde der Ballon gewogen, nachdem man ihn, in Eis getaucht, zum Theil luftleer gemacht hatte. Man erhielt:

Elastische Kraft der Luft im Ballon $Fo = 306{,}03$ Mm.
Hinzugefügtes Gewicht $P' = 9{,}122$ Grm.

Hieraus und aus den Versuch IV mitgetheilten Daten ergiebt sich:

Gewicht der Luft im Ballon bei 0° und 303,10 Mm. Druck = 5,0895 Grm.
Die Berechnung nach dem Mariotte'schen Gesetze giebt für dasselbe Gewicht, wenn der Ballon bei 0° und 760 Mm. 12,7764 Grm. Luft fasst = 5,0954

Differenz 0,0059.

Im Versuch V fand man:

Gewicht der Luft bei 760 Mm. und 0° = 12,7795 Grm.
Ballon im Eis $Fo = 314{,}32$ Mm.
$P' = 8{,}981$ Grm.

Hieraus und aus den No. V gegebenen Daten folgt:

Gewicht der Luft im Ballon bei 0° und 312,35 Mm. = 5,251
die Rechnung ergiebt = 5,2522

Differenz 0,0012.

Im Versuch No. IX war das Gewicht der Luft = 12,779.

$Fo = 363,80$ Mm.

$P' = 7,969$ Grm.

Darnach ist das Gewicht der Luft bei 0° u. 358,22 Mm. = 6,0225
die Rechnung ergiebt = 6,0233

Differenz 0,0008.

Die Rechnung giebt constant einen kleinen Gewichtsüberschuss gegen den Versuch; jedoch sind die Differenzen zu gering, um sich nicht durch einen Beobachtungsfehler erklären zu lassen.

Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der Luft.

Im Versuch No. I wog die Luft im Ballon bei 0° und 760 Mm. 12,7744 Grm.

Als der Ballon den siedend heissen Wasserdämpfen ausgesetzt wurde, bei einem Druck von

$$Ho' = 760,47 \text{ Mm.},$$

entwich ein Gewicht Luft

$$p = 3,421 \text{ Grm.},$$

daraus folgt:

$$T = 100,02°.$$

$$\left(Po\,\frac{Ho'}{760} - p\right) = 9,3734 \text{ Grm.}$$

$$Po\,Ho'\,(1 + \varkappa T) = 12,774\,.\,760,47\,(1 + 0,0000233\,.\,100,02°);$$

woraus sich ergiebt:

$$\alpha = 0,003667.$$

Im Versuche No. II hatte man:

Gewicht der Luft bei 0° und 760 Mm. = 12,7800 Grm.

Bei 99,80° und 754,66 Mm. war entwichen:

$$p = 3,366 \text{ Grm.}$$

Daraus folgt:

$$\alpha = 0,003663.$$

Dichtigkeit des Stickstoffes.

Das Gas wurde bereitet, indem atmosphärische Luft durch eine glühende Glasröhre strich, welche mit reducirtem Kupfer

angefüllt war. Am Ende der Röhre befand sich eine Uförmige Röhre, mit Glasstücken angefüllt, die mit concentrirter kaustischer Kalilösung benetzt war; dann folgte eine zweite Röhre, welche Bimsstein, mit Schwefelsäure getränkt, enthielt.

I.	Ballon, gefüllt	*Ho*	= 758,55 Mm.
		p	= 1,8725 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 2,18 Mm.
		P	= 14,227 Grm.
	Gewicht des Gases bei 0° u. 760 Mm.		= 12,4137.
II.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 758,55 Mm.
		p	= 1,8725.
	Leerer Ballon	*ho*	= 7,81 Mm.
		P	= 14,135.
	Gewicht des Gases		= 12,4137.
III.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 762,82 Mm.
		p	= 1,802 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 7,81
		P	= 14,135.
	Gewicht des Gases		= 12,4145.
IV.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 762,84 Mm.
		p	= 1,802 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 5,06 Mm.
		P	= 14,1805.
	Gewicht des Gases		= 12,4147.
V.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 762,42 Mm.
		p	= 1,815 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 5,06 Mm.
		P	= 14,1805.
	Gewicht des Gases		= 12,4086.
VI.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 762,42 Mm.
		p	= 1,815.
	Leerer Ballon	*ho*	= 6,00 Mm.
		P	= 14,165.
	Gewicht des Gases		= 12,4085.

Wir haben also aus diesen Versuchen bei 0° und 760 Mm.:

	Grm.	Dichtigkeit.
I.	12,4137	0,97148
II.	12,4137	0,97148
III.	12,4145	0,97154
IV.	12,4147	0,97155
V.	12,4086	0,97108
VI.	12,4085	0,97108
	Mittel	0,97137.

Die grösste Differenz der einzelnen Versuche unter einander ist $= \frac{1}{2000}$.

Die Herren Dumas und Boussingault erhielten in drei Versuchen:

0,970
0,972
0,974

0,972.

Dichtigkeit des Wasserstoffes.

Das Wasserstoffgas wurde aus Zink und Chlorwasserstoffsäure bereitet. Die Säure wurde siedend eingegossen, um zu vermeiden, dass Luft mit in den Apparat gelangte. Das Gas durchstrich zuerst eine U-Röhre, welche abwechselnd Glasstücken und stark befeuchtete Kalistücke enthielt, sodann eine U-Röhre, welche mit Glasstückchen angefüllt war, die mit einer heissen concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid begossen waren, so dass sich das Glas mit Krystallen dieses Salzes bedeckt hatte. Eine dritte Röhre durchstrich das Gas, mit trocknem kaustischem Kali erfüllt; endlich eine vierte, welche Bimsstein, mit Schwefelsäure getränkt, enthielt. Der ganze Apparat konnte luftleer gemacht werden, was die Reinigung des Gases wesentlich beförderte.

I.	Gefüllter Ballon	Ho	= 756,16 Mm.
		p	= 13,301.
	Leerer Ballon	ho	= 3,40 Mm.
		P	= 14,1785.
	Gewicht des Gases bei 0° u. 760 Mm.		= 0,88591 Grm.

. Gefüllter Ballon | *Ho* = 748,79 Mm.
| *p* = 13,308.
Leerer Ballon | *ho* = 1,38 Mm.
| *P* = 14,178.
Gewicht des Gases = 0,88465 Grm.

I. Gefüllter Ballon | *Ho* = 755,50 Mm.
| *p* = 13,301.
Leerer Ballon | *ho* = 1,38 Mm.
| *P* = 14,179.
Gewicht des Gases = 0,88484.

	Grm.	Dichtigkeit.
I.	0,88591	0,06932
II.	0,88465	0,06923
III.	0,88484	0,06924
		0,06926.

Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases, abgeleitet aus den n Analysen des Wassers und die des Sauerstoffes = 1,10563 tzt, würde sein 0,0691; eine Zahl, die sehr wenig von der mir gefundenen abweicht.

Die Herren Dumas und Boussingault erwähnen, dass sie rere Wägungen gemacht haben, welche ihnen die Zahl 0,0691 ,0695 gegeben haben.

Dichtigkeit des Sauerstoffes.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von chlorsaurem Kali itet. Das Gas durchstrich eine U-Röhre mit feuchtem, eine trocknem kaustischem Kali und endlich eine mit Schwefel-e.

Gefüllter Ballon | *Ho* = 746,21 Mm.
| *p* = 0,317 Grm.
Leerer Ballon | *ho* = 3,69 Mm.
| *P* = 14,115.
Gewicht des Gases im Ballon = 14,123.

I. Gefüllter Ballon | *Ho* = 748,49 Mm.
| *p* = 0,270 Grm.
Leerer Ballon | *ho* = 3,69 Mm.
| *P* = 14,115.
Gewicht des Gases = 14,1276.

III. Gefüllter Ballon	*Ho*	=	750,22 Mm.
	p	=	0,172 Grm.
Leerer Ballon	*ho*	=	4,59 Mm.
	P	=	14,033.
Gewicht des Gases		=	14,1281.
IV. Gefüllter Ballon	*Ho*	=	748,49 Mm.
	p	=	0,204 Grm.
Leerer Ballon	*ho*	=	4,59 Mm.
	P	=	14,033 Grm.
Gewicht des Gases		=	14,1283.

	Grm.	Dichtigkeit.
I.	14,1230	1,10525
II.	14,1276	1,10561
III.	14,1281	1,10564
IV.	14,1283	1,10565
Mittel der drei letzten		1,10563.

Die erste Beobachtung ist aus der Berechnung des Mit ausgeschlossen; sie rührt von einer Wägung nach der dri Füllung her und als der Ballon vorher Wasserstoffgas enthal hatte, so dass noch etwas des letztern Gases darin hatte zurü bleiben müssen. Doch habe ich es nöthig gefunden, diese W gung mitzutheilen, um keine Bestimmung, die gemacht worden zu übergehen.

Die Herren Dumas und Boussingault geben an, d ihre zahlreichen Wägungen zwischen 1,105 und 1,107 schwankt haben. Die drei Bestimmungen, welche sie als genauesten betrachten, sind:

1,1055
1,1058
1,1057
―――――
1,1057.

Versuche über das kohlensaure Gas.

Die Kohlensäure wurde durch Zerlegung von weissem M mor durch Chlorwasserstoffsäure dargestellt; das Gas durchst eine Waschflasche mit doppelt-kohlensaurem Natron, sodann lange Röhre mit schwefelsaurem Bimsstein. Die Salzsäure wi siedend eingegossen.

I.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 763,04 Mm.
		p	= 0,6335 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,57 Mm.
		P	= 20,211 Grm.
	Gewicht bei 0° und 760 Mm.		= 19,5397 Grm.
II.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 759,13 Mm.
		p	= 0,736 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,57 Mm.
		P	= 20,211 Grm.
	Gewicht des Gases		= 19,5377.
III.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 756,72 Mm.
		p	= 0,796 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,57 Mm.
		P	= 20,211 Grm.
	Gewicht des Gases		= 19,5397.
IV.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 756,34 Mm.
		p	= 0,808 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,71 Mm.
		P	= 20,2085 Grm.
	Gewicht des Gases		= 19,5385.
V.	Gefüllter Ballon	*Ho*	= 753,39 Mm.
		p	= 0,8835 Grm.
	Leerer Ballon	*ho*	= 1,71 Mm.
		P	= 20,2085 Grm.
	Gewicht des Gases		= 19,5396.

Man hat also für das Gewicht der Kohlensäure bei 0° und 760 Mm.:

	Grm.	Dichtigkeit.
I.	19,5397	1,52915
II.	19,5377	1,52900
III.	19,5397	1,52915
IV.	19,5385	1,52906
V.	19,5396	1,52915
	Mittel	1,52910.

Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure.

Im Versuch No. II wurde das Gewicht der Kohlensäure im Ballon bei 0° und 760 Mm. = 19,5377 Grm. gefunden. Bei 99,94° und 758,53 Mm. entwichen:

$P' = 6{,}0045$ Grm. Gas;

darnach ist der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure:

$$0{,}003719.$$

Im Versuch IV war das Gewicht des Gases im Ballon be und 760 Mm. = 19,5385. Bei 99,85° und 755,68 Mm. entwic 6,055 Grm. Daraus findet man:

$$\alpha' = 0{,}003719.$$

Bei einer früheren Untersuchung habe ich den Ausdehnu coëfficienten der Kohlensäure durch die Methode, durch we das Gas dieselbe Spannkraft behält, gefunden zu:

$$\alpha' = 0{,}0037099.$$

Versuche, um zu bestimmen, ob das kohlensaure Gas bei 0° ***Mariotte'**schen Gesetze für geringeren Druck als den a sphärischen folgt.*

Im Versuch No. V war das Gewicht des Gases bei 0° 760 Mm.

= 19,5396.

Es wurde ein theilweises Vacuum hervorgebracht:

Ballon im Eise $Fo = 375{,}84$ Mm.
$P' = 10{,}624$ Grm.

Das Gas bei 0° und 374,13 Mm. wiegt	=	9,5845 Grm.
Nach dem **Mariotte**'schen Gesetze	=	9,6628
Differenz		0,0783.

Es wurde ein vollständigeres Vacuum hervorgebracht:

Ballon im Eise $Fo = 225{,}83$ Mm.
$P' = 14{,}474$ Grm.

Bei 0° und 224,17 Mm. ist das Gewicht	=	5,7345 Grm.
Nach dem **Mariotte**'schen Gesetze	=	5,7634
Differenz		0,0309.

Man sieht, dass selbst bei sehr schwachem Druck die Ko lensäure sich wesentlich von dem Mariotte'schen Gesetze ei fernt.

ersuche, um zu bestimmen, ob die Kohlensäure bei 100° *und sehr schwachem Drucke dem Mariotte'schen Gesetze folge.*

Ballon, mit Kohlensäure gefüllt, in siedendem Wasser:

Ho = 760,34 Mm. T = 100,01°.
P' = 5,901.

Ballon, mit Kohlensäure gefüllt, in siedendem Wasser:

Fo' = 343,08.
P = 13,7405.
Ho' = 757,98 Mm. T = 99,92°.

Leerer Ballon in siedendem Wasser:

H = 756,51 Mm.
h = 4,69 Mm.
P = 20,091 Grm.

Es folgt hieraus: Gewicht der Kohlensäure im Ballon bei 100,01° und 755,65 Mm. = 14,190 Grm., also bei 760 Mm. und 100° = 14,2717 Grm.

Das Gewicht bei 99,92° und 338,39 Mm. war gleich 6,3505 Grm., bei 100,01° würde dasselbe wiegen: 6,3549 Grm.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze würde, wenn bei 760 Mm. das Gas 14,2717 Grm. wiegt, das Gewicht 6,3545 Grm. betragen, die Zahl, welche der Versuch direct gegeben hat.

Es folgt hieraus, dass die Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze folgt, bei 100° und einem schwächern als dem atmosphärischen Druck.

Man kann aus den vorstehenden Daten die Dichtigkeit der Kohlensäure gegen die der atmosphärischen Luft berechnen, wenn beide Substanzen denselben Umständen in Beziehung auf Druck und Temperatur ausgesetzt werden.

Bei 0° ist die Dichtigkeit der Kohlensäure:

bei 760 Mm. = 1,52910
374,13 = 1,52366
224,17 = 1,52145.

Bei 100° würde sie sein:

bei 760 Mm. = 1,52418
338,39 = 1,52410.

Die Dichtigkeit der Kohlensäure, das Aequivalent = 75 gesetzt, würde geben 1,52024.

Die Dichtigkeit, welche man bei 0° und 760 Mm. gefu
hat, würde auf ein Aequivalent von 76,6 führen, welche Zah
sehr der früher angenommenen 76,44 nähert.

Man sieht aus diesem Beispiele, wie viele Vorsicht erf
wird, wenn man das Aequivalent eines Stoffes aus der Dicht
eines Gases ableiten will.

XXX.
Ueber die liquidificirten Gase.

Von

Donny und **Mareska.**

— — Herr Dumas hat richtig beobachtet, dass in de
die Einwirkung des Phosphors und des Arseniks auf das fl
Chlor an Intensität nichts verliert. Wir können hinzufüge
dasselbe von dem Ammoniak gilt, wenn dieses gasförm
flüssiges und erkältetes Chlor wirkt. Der Schwefel, das J
das Brom verbinden sich gleichfalls mit dem Chlor bei — 9

Indessen ist die von Hrn. Schrötter beobachtete Tha
der Verminderung der Verwandtschaft durch die Kälte
destoweniger richtig für eine Menge anderer Stoffe. Zuer
stirt sie, was Hr. Dumas bestätigt hat, für das Chlor u
Antimon. Bringt man gepulvertes Antimon in Chlor von
oder selbst von — 90°, so entsteht eine lebhafte Wärm
Lichtentwickelung, jedoch verschwindet fast die Einwirkung
lich, wenn man das Antimon vorher abgekühlt hat, ode
man gasförmiges und trocknes Chlor auf Antimon wirken
welches sich in einer Glasröhre befindet, die von fester K
säure umgeben ist. Wenn man an die Stelle des An
Phosphor oder Arsenik bringt, so findet eine Einwirkung
sie schien uns jedoch immer viel geringer als wenn man
ben auf flüssiges Chlor brachte.

Diese Thatsache gilt auch für die Schwefel- und Chlorw
stoffsäure. Man weiss, dass das Monohydrat der Schwefe
bei — 34° krystallisirt; aber wir haben bemerkt, dass,
man Wasser hinzufügt, so dass seine Dichtigkeit um ei

vei Hundertel vermindert wird, es nicht mehr, selbst durch die ärkste Kälte nicht, erstarrt, es wird nur noch klebrig (*visqueux*).

In diesem Zustande benetzt es zwar noch die Körper, röthet ber das Lakmuspapier nicht mehr, reagirt nicht mehr auf die Alkalien und ihre Carbonate. Man könnte freilich einwenden, was die Carbonate betrifft, dass man die Einwirkung darauf nicht beobachten könne, da bei dieser Temperatur die Kohlensäure fest bleiben und sich nicht entwickeln würde, aber es wird auch das Jodkalium und das chlorsaure Kali nicht zerlegt, deren Zersetzungen durch lebhafte Färbungen begleitet sind.

Diese Thatsache gilt ferner für das Kalium und Natrium, welche ihren metallischen Glanz im Chlor bei — 80° behalten. Alle diese Versuche haben wir bereits seit 2 Jahren in unseren Vorlesungen angestellt und sie in einer Abhandlung der Academie der Wissenschaften zu Brüssel überreicht.

— — Nicht allein die Oxyde des Stickstoffes, das Ammoniak und andere Gase, welche Hr. Faraday flüssig gemacht hat, haben auch wir liquidificirt, sondern wir beschäftigen uns auch seit langer Zeit mit der Verflüssigung der permanenten Gase *).

(*Comptes rendus*, XX. 817.)

Vorstehendes Schreiben bezieht sich auf eine Note des Hrn. Dumas (*ibid.* 293), in welcher es heisst:

Phosphor, in flüssigem Chlor von — 90° durch ein Gemisch fester Kohlensäure und Aether erkältet, entzündet sich mit heftiger Explosion; eben so wenn man ihn vorher stark in der Kältemischung abgekühlt hat. Arsenik von gewöhnlicher Temperatur entzündet sich im flüssigen Chlor. Antimon hingegen kann mit demselben unverändert in Berührung bleiben. Man kann das Chlor darüber abdestilliren; es scheint daher, dass die Versuche von Hrn. Schrötter unter besonderen Umständen angestellt worden sind, welche man kennen muss, da ihre Ausführung nicht ohne Gefahr ist.

*) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Bruxelles, Février* 1843.

XXXI.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf di Holzkohle.

Von

R. F. Marchand.

Die bekannte Methode von Knezaureck, schweflige Sä
durch Einwirkung heisser Schwefelsäure auf Kohle (Holzko
darzustellen, kann natürlich nur dort angewandt werden, w
die Verunreinigung durch die dabei entstehenden Nebenprod
nicht in Anschlag kommt; also z. B. bei Darstellung des schw
ligsauren Natrons aus kohlensaurem und schwefliger Säure u.s.

Knezaureck giebt an, dass sich neben der schweflig
Säure auch Kohlensäure bilde, eine Angabe, die sich in die m
sten Lehrbücher der Chemie übertragen hat; andererseits wi
angegeben, dass sich bei dieser Reaction neben der schweflig
Säure *nur* Kohlenoxydgas erzeuge.

Bei der Untersuchung des Gasgemenges findet man leic
dass sich beide Gasarten, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, e
wickeln, und neben diesen noch eine kleine Menge von Kohle
wasserstoff.

Die quantitative Analyse zeigt, dass die Verhältnisse ders
ben sehr wechseln, und ferner, dass sie in bei weitem zu geri
ger Menge auftreten, als dass durch die Bildung der Kohlensä
und des Kohlenoxydgases die schweflige Säure allein entste
könnte.

Die quantitative Analyse wurde auf die Weise ausgefü
dass, nach Gay-Lussac's Methode *), die schweflige Sä
durch Mangansuperoxyd entfernt wurde. Nachdem das G
volumen nichts mehr verloren hatte, wurde eine neue Quanti
von Mangansuperoxyd hineingebracht und diess so oft wiederh
bis die zuletzt hinzugefügte keine Gasverminderung innerhalb ei
Viertelstunde herbeigeführt hatte. Die Absorption selbst g
schieht so energisch, dass sie in wenigen Minuten schon volle
det ist. Das Gemenge, welches zurückblieb, wurde durch K
von der Kohlensäure befreit. Der Rest aus Kohlenoxyd- u

---

*) S. dies. Journ. XI. 103.

enwasserstoffgas wurde nicht geschieden; ich begnügte mich t, das Kohlenoxydgas durch schmelzendes Kalium zu entfer- und den Rückstand als Kohlenwasserstoff zu erkennen; die tität des letztern war nur unbedeutend.

Folgende Uebersicht wird zeigen, wie ausserordentlich selnd nach der Dauer und wahrscheinlich auch der Tempe- der Reaction das entwickelte Gasgemenge zusammenge- ist:

	Gasgemenge aus $S+\ddot{C}+\dot{C}\,(+CH)$.	Darin $\ddot{C}$	und $\dot{C}\,(+CH)$.	Auf 100 Volumen des Gasgemenges ber. $\ddot{S}+\ddot{C}+\dot{C}\,(+CH)$.	$\ddot{C}$	$\dot{C}\,(+CH)$.
1.	302 Cub.-Cent.	33,6 Cb.C.	35,2 Cb.C.	100 Vol.	10,1 Vol.	11,6 Vol.
2.	220 - -	25,0 -	23,0 -	100 -	11,4 -	10,4 -
3.	200 - -	18,4 -	15,7 -	100 -	9,2 -	7,8 -
4.	308 - -	36,6 -	20,9 -	100 -	11,8 -	6,8 -
5.	176 - -	19,9 -	12,2 -	100 -	11,3 -	6,9 -
6*).	57 - -	9,0 -	3,9 -	100 -	15,8 -	6,8 -
7.	57 - -	9,2 -	3,9 -	100 -	16,1 -	6,8 -
8.	470 - -	66,6 -	22,6 -	100 -	16,3 -	4,8 -
9.	304 - -	50,2 -	13,6 -	100 -	16,5 -	4,4 -
10.	625 - -	108,0 -	24,0 -	100 -	17,0 -	3,8 -
11.	300 - -	51,5 -	9,0 -	100 -	17,1 -	3,0 -
12.	210 - -	39,0 -	6,2 -	100 -	18,1 -	2,9 -

*) Zwischen Versuch 5 und Versuch 6 war eine grosse Menge Gas nicht aufgefangen worden, daher die plötzliche Veränderung in der Mischung.

Ich bestimmte mehrere Male die Gesammtzusammensetzu
des bei der Reaction entwickelten Gases, indessen waren
Versuche so verschiedenartig ausgefallen, dass man leicht sel
konnte, wie wahrscheinlich schon die verschiedene Tempen
wesentliche Modificationen hervorbrachte. Es ergiebt sich s
deutlich hieraus, dass die Holzkohle nicht als Kohlenstoff, s
dern mehr als eine organische Verbindung wirkt. Sie verl
sich hier ganz ähnlich der Holzfaser, dem Zucker u. s. w.

Um die Reaction der Schwefelsäure auf reinen Kohlen
zu untersuchen, behandelte ich Graphit mit derselben. Die
wirkung trat erst ein als die Säure zu sieden begann. Die d
überdestillirende Schwefelsäure wurde in einer Vorlage au
fangen und das sich entwickelnde Gas auf die oben angegel
Weise untersucht.

Auch hier zeigte sich, je nach der Dauer der Einwirk
eine wechselnde Zusammensetzung des Gasgemenges. Im
fange war die schweflige Säure in hohem Maasse vorherrsch
wenig Kohlensäure war derselben beigemischt; die Menge
letzteren stieg gegen das Ende der Reaction und hatte en
fast das Verhältniss von 1 : 2 gegen die schweflige Säure
reicht; es betrug nämlich 10,5 $\ddot{C}$: 23,0 $\ddot{S}$.

Kohlenoxydgas war während der ganzen Dauer des Versu
nicht gebildet worden. Es hatte sich überhaupt eine verhält
mässig geringe Menge der Gasarten gebildet und die Schw
säure war fast völlig von dem Graphit abdestillirt, als die Rea
unterbrochen wurde *).

Aus diesem Verhältniss der erhaltenen Zersetzungsprod
der Schwefelsäure folgte nothwendig, dass der Graphit se
eine wesentliche Veränderung erlitten haben musste. Das
sehen des Graphits selbst war durchaus nicht verändert un
liess sich leicht, selbst mit kaltem Wasser auswaschen, dass
der das Waschwasser, noch er selbst eine saure Reaction ze
Der fein gepulverte trockne Graphit wurde mit einem Gem
von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht un
Chlorwasserstoffsäure gelöst; Chlorbaryum schlug daraus sc
felsaure Baryterde nieder. Nach der Menge derselben ware

*) Der Graphit erleichtert die Destillation der Schwefelsäure so au
ordentlich, dass man dieses Mittel gewiss oft benutzen kann, wenn die
Menge der entwickelten schwefligen Säure keinen schädlichen Einfluss au

iphit 3 Proc. Schwefel enthalten; bei einem andern Versuche ren nur 1,8 Proc. Schwefel gefunden worden. Offenbar war Product nach der Dauer der Einwirkung verschieden zusammgesetzt.

Sehr merkwürdig war das Verhalten dieses Graphits in der ze. Während der Graphit selbst im heftigsten Feuer der rzelius'schen Lampe im Platintiegel durchaus keine Veränung erleidet, so schwoll dieser schon bei geringer Hitze serordentlich stark wurmförmig auf; die sich entwickelnden ren Dämpfe warfen den grössten Theil mit Lebhaftigkeit aus i Tiegel heraus, so dass kleine Flocken in der Luft umhergeleudert wurden. Der glänzende Graphit verwandelt sich in matt-graue, sehr leichte Masse, welche durch gelinden ck ihr voriges Ansehen wieder erhält.

Auskochen des mit Schwefelsäure gekochten Graphits mit stischem Kali entzieht ihm weder die Säure, noch dieses Veren im Feuer.

Es war nicht möglich, durch sehr anhaltendes Einwirken der wefelsäure eine constante chemische Verbindung hervorzugen, welche wahrscheinlich gewissermaassen als Kohlenvefelsäure dem Graphit eingemengt ist.

XXXII.

stillationsproduct der mit Schwefelsäure verkohlten thierischen Substanzen.

O. Henry bemerkte, dass bei der Destillation der nach Flan-'s Methode erhaltenen kohligen Substanz aus thierischen fen und Schwefelsäure sich ein Gemenge von *kohlensaurem moniak* und *Schwefelcyanammonium* bilde, dem eine kleine ge organischen Stoffes anhänge.

Die Bildung des Schwefelcyans leitet er aus der Einwirkung Cyan- und Schwefelammoniums auf einander ab.

(*Journ. de Chim. méd.* 1845. *p.* 301.)

XXXIII.
Untersuchungen russischer Mineralien.

Von
R. Hermann.

(5. Fortsetzung.)

23) *Ueber die Zusammensetzung der Turmaline, so wie über die Atom-Gewichte von Bor und Kiesel.*

Obgleich wir viele und zum Theil recht sorgfältig ausgeführte Analysen von Turmalinen besitzen, so herrscht doch in Betreff ihrer chemischen Constitution noch eine solche Unsicherheit, dass es unmöglich ist, ihre Formeln nach diesen Analysen zu berechnen.

Der Grund dieser Unsicherheit liegt in folgenden Ursachen:

1) In den schwankenden Angaben des Borsäure-Gehaltes der Turmaline, der nach den verschiedenen Untersuchungen zwischen 1 und 9 Proc. wechselte.

2) In einem bisher übersehenen Gehalt der Turmaline an Kohlensäure.

3) In den, bei den bisherigen Analysen unberücksichtigt gebliebenen, verschiedenen Oxydations-Graden des Eisens.

Was den wechselnden Gehalt der Turmaline an Boraxsäure anlangt, so erklärt sich derselbe zum Theil durch die angewandten Methoden der Bestimmung derselben. Rammelsberg fand bei Gelegenheit seiner sorgfältigen Analysen des Datoliths und Axinits, dass eine directe Bestimmung der Borsäure auf keine Weise mit Genauigkeit ausführbar sei. Er empfahl dieselbe indirect aus dem Verluste zu bestimmen. Ich habe bei den Analysen der Turma ine d eses Verfahren befolgt.

Die Bestimmung der verschiedenen Oxydations-Grade des Eisens in Silicaten, welche in Säuren unlöslich sind, war eine bisher noch ungelöste Aufgabe. Ich werde später eine Methode angeben, die recht brauchbare Resultate giebt. Die Turmaline enthalten das Eisen meistens im Zustande von Oxydul; demselben ist aber mitunter eine geringe Menge Eisenoxyd beigemengt, dessen Bestimmung für die Berechnung der Turmalin-Formeln von *Wichtigkeit* ist und die deshalb nicht unterbleiben darf.

Von der Gegenwart der Kohlensäure in den Turmalinen kann n sich leicht durch eine Löthrohr-Probe überzeugen. Wenn n nämlich Splitter des Minerals in eine zuvor klar geflossene rle von Borax legt und damit erhitzt, so findet beim Lösen der ɔbe, schon bei der ersten Einwirkung der Hitze, eine deutlich hrnehmbare Gasentwickelung statt. Diese Gasentwickelung ın nicht von Wasser herrühren, da die Turmaline keine Spur ron enthalten; auch nicht von Fluorsilicium, da dasselbe bei ı höchsten Hitzegraden, welche man durch das Löthrohr hervorngen kann, nur sehr träge und kaum wahrnehmbar durch Borax :wickelt wird. Dass diese Gasentwickelung von entweichen-: Kohlensäure herrühre, davon habe ich mich übrigens durch genden Versuch auf das Bestimmteste überzeugt. Brauner rmalin in ausgesuchten Krystallen, die ursprünglich in Granit gewachsen gewesen waren, wurde in einem Porcellanrohre er starken Glühhitze ausgesetzt. Bei der Temperatur, bei lcher die Turmaline aufzuschwellen pflegen, entstand plötzlich e lebhafte Gasentwickelung, die übrigens nur kurze Zeit an-lt. Das entweichende Gas trübte Kalkwasser, der entstandene ederschlag löste sich mit Brausen in Salzsäure, Aetzammoniak ıchte in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor. Es ist o keinem Zweifel mehr unterworfen, dass das Aufschwellen r Turmaline in der Glühhitze und ihr Aufbrausen beim Zusam-mschmelzen mit Borax von entweichender Kohlensäure her-hrt.

Die Quantität der Kohlensäure in den Turmalinen ist übrigens ɔht sehr bedeutend und übersteigt selten 2 Proc. Diese Kohlen-ure vertritt in den Turmalinen Boraxsäure. In den Epidoten, elche ebenfalls Kohlensäure enthalten, vertritt sie Kieselsäure. i Axinit wird ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure vertre-n. Aus diesen Thatsachen folgt, dass Borsäure und Kieselsäure ch denselben Proportionen von Radical und Sauerstoff zusam-ngesetzt sein müssen wie Kohlensäure, dass sie mithin nicht Atome Sauerstoff, sondern nur 2 Atome enthalten können.

In Betreff der Kieselsäure ist L. Gmelin schon zu dersel-n Ansicht gelangt. In der 4. Auflage seines classischen Hand-chs der Chemie giebt Gmelin der Kieselsäure die Formel $\ddot{Si}$. s Grund dieser Veränderung bemerkt Gmelin übrigens nur, ass er diese Zusammensetzung der Kieselsäure mit Gaudin und

Kühn angenommen habe, weil sie viel einfachere Formeln gebe als $\dddot{Si}$. Dagegen bleibt Berzelius bei seiner Ansicht und giebt der Kieselsäure auch in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs die Formel $\dddot{Si}$.

Aus diesem Schisma erwächst den Bearbeitern des chemischen Theils der Mineralogie keine kleine Verlegenheit und die unabweisbare Nothwendigkeit, sich nach reiflicher Erwägung aller Gründe für die eine oder andere Ansicht zu entscheiden.

Es sei mir daher erlaubt, die Gründe zu beleuchten, welche Berzelius bestimmten, in der Kieselsäure und Borsäure 3 At. Sauerstoff anzunehmen, und ihnen diejenigen gegenüber zu stellen, die für einen Gehalt von blos 2 At. sprechen.

In Betreff der Kieselsäure sagt Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, 5. Aufl. S. 670:

„Die Kieselsäure besteht aus:

		Atome.
Kiesel	48,04	1
Sauerstoff	51,96	3
	100,00.	

Atomgewicht = 574,312 = Si O_3 oder $\dddot{Si}$. Ihre Sättigungscapacität variirt ganz so wie die der Borsäure. Der Sauerstoff der Base ist entweder eben so gross wie der der Kieselsäure, oder er ist $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ und darüber von dem der Säure, ohne dass man aus den Eigenschaften der Salze einigen Grund hat, zu entscheiden, welches die Verbindung von 1 Atom Bor und 1 Atom Säure ist. Dem zufolge hat man vermuthet, dass das Atom der Säure 1, 2 und 3 Atome Sauerstoff enthalten könne. Die erstere Annahme, oder 1 Atom Sauerstoff, ist jedoch unzulässig, denn dann würde der Feldspath, die allgemeinste aller im Mineralreiche vorkommenden kieselsauren Verbindungen, auf 1 Atom Thonerde 9 Atome Kieselsäure enthalten, was ganz beispiellos ist. Die Vermuthung von 2 At. Sauerstoff hat viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich, weil es viele natürliche kieselsaure Verbindungen giebt, in welchen die Säure zweimal so viel Sauerstoff enthält als die Base und weil die Verbindungen des Kiesels mit Fluor und Fluorwasserstoffsäure, so wie die Salze, welche sie zusammen hervorbringen, nach dieser Ansicht am einfachsten erklärt werden können. Inzwischen scheint die Analogie der Kieselsäure in den

Sättigungsgraden mit der Borsäure, die Allgemeinheit der Verbindungen, in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält als die Base, so wie die Verbindungen, in welchen die Kieselsäure sechsmal so viel Sauerstoff enthält als die Base, in denen, wenn die Säure nur 2 Atome Sauerstoff enthielte, 1 Atom Base mit 3 Atomen Kieselsäure verbunden sein würde, in welcher Beziehung andere Beispiele fehlen; alle diese Umstände, sage ich, scheinen dafür zu sprechen, dass die eben angeführte Constitution der Kieselsäure, nach welcher sie 3 At. Sauerstoff enthält, vorzugsweise angenommen zu werden verdient."

Berzelius ist also der Meinung, dass die Zusammensetzung der Kieselsäure nach der Formel $\ddot{S}i$ viel Wahrscheinlichkeit für sich habe. Die überwiegenden Gründe, die ihn bestimmten, sie nach der Formel $\dddot{S}i$ zusammengesetzt zu betrachten, reduciren sich auf die Analogie zwischen Kieselsäure und Borsäure und auf den Umstand, dass die Kieselsäure Verbindungen eingehe, in denen sie drei- und sechsmal so viel Sauerstoff enthält als die Base, welche Verbindungen also, bei der Annahme, dass die Kieselsäure 2 Atome Sauerstoff enthalte, als $1\frac{1}{2}$- und 3fach-kieselsaure Salze betrachtet werden müssten, für welches letztere Salz es an anderen Beispielen fehle.

Was die Analogie zwischen Kieselsäure und Borsäure anlangt, so bleibt sie ganz unverändert, sobald überwiegende Gründe vorhanden sind, auch in der Borsäure nur 2 At. Sauerstoff anzunehmen. Die Existenz dreifach-saurer Salze ist nicht ganz ohne Beispiel. Ich erlaube mir in dieser Beziehung an den Titanit zu erinnern, dessen Formel gewöhnlich $\dot{C}a\ \ddot{T}i_3 + \dot{C}a\ \dddot{S}i_2$ geschrieben wird. Der Titanit enthält also dreifach-titansauren Kalk. Der ungewöhnliche Umstand, dass in diesem Minerale zwei Kalksalze von verschiedenen Sättigungsstufen enthalten sind, verschwindet, wenn man in der Kieselsäure nur 2 Atome Sauerstoff annimmt; die Titanitformel gestaltet sich dann zu: $\dot{C}a\ \ddot{T}i_3 + \dot{C}a\ \ddot{S}i_3$; der Titanit wäre also ein Doppelsalz aus gleichen Atomen dreifach-titansaurem und dreifach-kieselsaurem Kalke.

Was sich dagegen gegen die Existenz der anderthalb-kieselsauren Salze oder im Allgemeinen gegen die Existenz der Salze aus 2 At. Base und 3 At. Säure einwenden liesse, kann ich nicht recht einsehen, da diese Salze nicht selten vorkommen.

Was die Zusammensetzung der Borsäure anlangt, so äussert sich Berzelius darüber in dem angeführten Werke S. 664 wie folgt:

„Die Borsäure besteht aus:

		Atome.
Bor	31,22	1
Sauerstoff	68,76	3
	100,00.	

Atomgewicht = 436,204 = BO_3 oder $\dddot{B}$. Ihre Sättigungscapacität variirt mehr als die der meisten anderen Säuren. Sie verbindet sich mit Basen in solchen Verhältnissen, dass der Sauerstoff der Base eben so gross ist als der der Borsäure, oder dass er $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$ oder endlich $\frac{1}{18}$ davon beträgt. Versucht man zu bestimmen, welcher von diesen 6 Verbindungsgraden vorzugsweise als aus 1 At. Base und 1 At. Säure bestehend angesehen werden muss, so hat man einen grossen Spielraum für Vermuthungen, zumal da diese Säure so wenig elektro-negativ ist, dass alle ihre Verbindungen mit Alkali alkalisch reagiren.

Inzwischen giebt es eine Verbindung, in welche die Borsäure als Basis eintritt, nämlich mit saurem weinsaurem Kali, und diese entspricht vollkommen dem Atomgewicht, welches hier angegeben wurde, wenn man annimmt, dass sich 1 At. saures weinsaures Kali mit 1 At. Borsäure verbunden hat.

Aehnliche Verbindungen mit dem Weinstein bilden auch arsenige Säure und Antimonoxyd, die auch 3 At. Sauerstoff enthalten. Aber diese enthalten 2 At. Radical, wodurch eine Unsicherheit entsteht, ob die Anzahl von Bor-Atomen in der Säure 1 oder 2 ist.“

Als einzigen Grund für die Annahme, dass die Borsäure 3 At. Sauerstoff enthalte, führt also Berzelius blos die Analogie der Zusammensetzung von *Tartarus boraxatus*, *Tartarus stibiatus* und *Tartarus arseniatus* an. Mit Recht könnte man aber hierbei fragen: Welche andere Analogien existiren wohl zwischen Borsäure, $\dddot{A}s$ und $\dddot{S}b$? Wenn dergleichen Aehnlichkeiten eine Stimme bei Beurtheilung stöchiometrischer Verhältnisse eingeräumt werden kann, so sprechen dieselben für die Zusammensetzung der Borsäure und Kieselsäure nach den Proportionen der Kohlensäure,

nn unter allen Elementen stehen sich Bor, Kiesel und Kohle am chsten.

Ich komme jetzt zu den Gründen, die mich bestimmten, in r Kieselsäure und Borsäure blos 2 At. Sauerstoff anzunehmen. eselben sind folgende:

1) Es giebt Mineralien, z. B. Turmalin, Epidot, Axinit, in nen sich Kieselsäure, Kohlensäure und Borsäure gegenseitig setzen; die Zusammensetzung aller 3 Säuren muss demnach alog sein. Da es nun erwiesen ist, dass die Kohlensäure aus At. Radical und 2 At. Sauerstoff besteht, so folgt, dass auch Kieselsäure und Borsäure dieselbe Zusammensetzung haben issen.

2) Wenn man irgend eine einbasische Säure auf einfach-kohsaures Kali oder Natron unter Umständen einwirken lässt, ter welchen sich die Wahlverwandtschaften frei äussern und ine sauren kohlensauren Salze entstehen können, so bilden sich bei stets neutrale Salze aus 1 At. Säure und 1 At. Base. Ein om der stärkeren Säure wird daher unter diesen Umständen ets 1 At. Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien austreiben.

Oben erwähnte Bedingungen werden erfüllt, wenn man uerbeständige einbasische Säuren auf kohlensaure Alkalien in r Glühhitze einwirken lässt. Der Sauerstoffgehalt der ausgeiebenen Kohlensäure wird sich also zu dem Sauerstoffgehalte r austreibenden Säure verhalten wie die Proportion der Saueroff-Atome in einem Atome der zum Versuche gebrauchten Säure. iese Sauerstoff-Verhältnisse verhalten sich aber nach Versuchen n Mitscherlich, H. Rose und Arfwedson bei mehreren hwach saure Eigenschaften besitzenden Oxyden wie folgt:

	Sauerstoffgehalt der ausgetriebenen Kohlensäure.	Sauerstoffgehalt in der austreibenden Säure.
Titansäure	2	2
Thonerde	2	3
Antimonoxyd	2	3
Kieselsäure	2	2
Borsäure	2	2.

Titansäure, Borsäure und Kieselsäure treiben also beim Zummenschmelzen mit kohlensauren Alkalien eine Menge Kohlen-

säure aus, deren Sauerstoffgehalt gleich ist dem Sauerstoffgehalt der austreibenden Säuren; 1 At. Titansäure, Borsäure und Kieselsäure muss also so viel Sauerstoff-Atome enthalten als 1 Atom Kohlensäure, folglich 2 Atome.

Bei Anwendung von Thonerde und Antimonoxyd erhält man eine Menge Kohlensäure, deren Sauerstoff $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffes der angewandten Oxyde beträgt; letztere enthalten also in 1 At. 3 At. Sauerstoff.

3) Eine andere Regel, die freilich nicht ohne Ausnahme, aber doch von sehr allgemeiner Gültigkeit ist, ist die, dass aus wässerigen Lösungen von Verbindungen von einbasischen Säuren mit Basen vorzugsweise neutrale Salze, aus gleichen Atomen Säure und Basis, krystallisiren. Schmilzt man nun Kieselsäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron zusammen und löst man die Masse in Wasser, oder löst man Kieselsäurehydrat in flüssigem Natronhydrat auf und unterwirft man die so dargestellten Lösungen von kieselsaurem Natron der Krystallisation, so erhält man Salze, deren Wassergehalt zwar unter verschiedenen Umständen wechseln kann, deren Proportion von Kieselsäure und Natron aber stets gleich bleibt. Diese Salze enthalten kieselsaures Natron, dessen Formeln nach den verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der Kieselerde entweder $\dot{N}a_3 \dddot{S}i_2$ oder $\dot{N}a \ddot{S}i$ geschrieben werden müssten. Enthielt also die Kieselerde 2 Atome Sauerstoff, so entstand auf die beschriebene Weise neutrales kieselsaures Natron; enthielte sie jedoch 3 At. Sauerstoff, so wäre dabei basisches kieselsaures Natron entstanden, eine Verbindung, für die jede Analogie zu fehlen scheint, da mir in der That kein einziges basisches Natronsalz bekannt ist.

Eben so entsteht beim Zusammenschmelzen von Borsäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron neutrales borsaures Natron $\dot{N}a \ddot{B}$, während bei der Annahme, dass die Borsäure 3 At. Sauerstoff enthalte, diese Verbindung als basisches borsaures Natron $\dot{N}a_3 \dddot{B}_2$ betrachtet werden müsste.

Ich glaube, dass die angeführten Gründe die Annahme, dass Kieselsäure und Borsäure nach den Formeln $\ddot{S}i$ und $\ddot{B}$ zusammengesetzt seien, hinreichend rechtfertigen werden. Die Atomgewichte des Kiesels und Bors müssten also um $\frac{1}{3}$ vermindert werden. Legt man dabei die von Berzelius bestimmten Atomgewichte dieser Körper zu Grunde, so erhält man:

$$\text{B} = 90{,}654$$
$$\text{Si} = 184{,}874,$$

d als Atomgewichte ihrer Säuren:

$$\ddot{\text{B}} = 290{,}654$$
$$\ddot{\text{S}}\text{i} = 384{,}874.$$

Ich komme jetzt zu dem Verfahren, welches ich bei den ıalysen der Turmaline befolgt habe. Dasselbe zerfällt in drei .upttheile, nämlich:

1) Bestimmung der Kohlensäure und des Eisenoxyds;
2) Bestimmung der erdigen Bestandtheile, und
3) Bestimmung der alkalischen Bestandtheile.

Ad 1. Die Quantität der Kohlensäure in den Turmalinen nn aus dem Verluste gefunden werden, welchen dieselben rch starkes Glühen im Windofen, unter Abschluss der äussern ft, erleiden. Glühen über der Lampe ist bei diesem Versuche :ht ausreichend.

Zur Bestimmung des in den Turmalinen enthaltenen Eisen-.yds schmelze man das Mineral mit seiner 2½fachen Menge was-rfreiem Borax in einem verdeckten Platintiegel, den man in ıen zweiten, grössern, ebenfalls gut zu verschliessenden ein-tzt, unter einer Muffel zusammen. Bei dieser Operation bleibt r ursprüngliche Oxydationsgrad des Eisens im Turmalin ganz verändert; denn der Verlust, den das Mineral dabei erleidet, rrespondirt genau dem Gewichte der darin enthaltenen Koh-ısäure. Fände beim Schmelzen des Turmalins mit Borax unter igen, einem Luftwechsel vorbeugenden Maassregeln eine Oxy-tion oder Reduction des Eisens statt, so müsste diess mit einer :wichts-Veränderung verbunden sein und durch die Wage ange-igt werden. Das erhaltene Boraxglas wird fein zerrieben, in ıen kleinen, zuvor mit Kohlensäure angefüllten Glaskolben ge-hüttet und in Salzsäure und zuvor ausgekochtem destillirtem 'asser, unter fortwährendem Abschlusse der äussern Luft, ge-st. Man hat jetzt eine salzsaure Turmalinlösung mit unverändert bliebenem Oxydationsgrade des darin enthaltenen Eisens und nn das darin enthaltene Eisenchlorid nach der Methode von uchs durch Kochen mit abgewogenen Kupferblechen bestim-en. Dabei wird das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt und ıgegen ein Aequivalent Kupferchlorür gelöst. 791,38 Theile

gelöstes Kupfer entsprechen mithin 1000 Theilen im Turmalin enthalten gewesenen Eisenoxyds.

Ad 2. Die Bestimmung der erdigen und metallischen Bestandtheile der Turmaline wurde auf bekannte Weise bewirkt.

Ad 3. Die Alkalien wurden bestimmt, indem man geschlämmtes Turmalinpulver mit seiner 3fachen Menge reinen Flussspaths mischte, das Gemenge in einem Platingefässe mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte, den Ueberschuss der letztern abrauchte, den Rückstand mit Wasser auskochte und die Lösung zuerst mit kaustischem Ammoniak und hierauf mit kleesaurem Ammoniak niederschlug. Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand geglüht. Hierbei blieben schwefelsaure Salze von Natron, Lithion und Magnesia, deren Gewicht bestimmt wurde. Diese Salze enthielten gewöhnlich auch noch Spuren von Kali, das sich durch Platinchlorid zu erkennen gab, dessen Menge aber stets so gering war, dass ich sie nicht besonders bestimmt habe.

Obige schwefelsaure Salze wurden in Wasser gelöst, mit ihrer 6fachen Menge phosphorsauren Natrons versetzt und damit eingetrocknet. Beim Lösen blieb gewöhnlich ein Gemenge von $\dot{M}g_3 \ddot{\bar{P}}$ mit dem von Berzelius beschriebenen Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Das Aequivalent der phosphorsauren Magnesia war schon bei Bestimmung der erdigen Bestandtheile der Turmaline gefunden worden. Es wurde von dem Gewichte dieser phosphorsauren Verbindungen abgezogen und liess als Rest das Gewicht des reinen phosphorsauren Natron-Lithions, in welchem nach Berzelius 12,31 Proc. Lithion angenommen wurden. Die Aequivalente des schwefelsauren Lithions und der schwefelsauren Magnesia, abgezogen von dem oben gefundenen Gewichte aller schwefelsauren Salze, gaben als Rest das Gewicht des schwefelsauren Natrons.

Zu diesen Bestimmungen der alkalischen Bestandtheile der Turmaline ist noch zu bemerken, dass diese Mineralien nur sehr träge von Flusssäure und Schwefelsäure angegriffen werden. Man würde grobe Fehler begehen, wenn man die erhaltenen Aequivalente von Alkalien als der Quantität des angewandten Turmalinpulvers entsprechend ansehen wollte, da gewöhnlich viel Mineral unzersetzt bleibt. Als Aequivalent des *aufgeschlossenen Minerals* und mithin der erhaltenen Menge von Alkalien

; mir stets der Niederschlag gedient, den Ammoniak in der ıwefelsauren Lösung hervorbrachte.

Auf diese Weise habe ich alle nachstehend erwähnten Arten n-Turmalin untersucht.

Um dieselben gleich wissenschaftlich abhandeln zu können, be ich noch Folgendes voraus zu schicken.

Mit dem Namen von Turmalin bezeichne ich eine Gruppe von neralien, welche in der Turmalin-Form krystallisiren und die Doppelsalze von borsauren einatomigen Basen mit kieselsau- ı dreiatomigen Basen betrachtet werden können.

Nach chemischen und optischen Verschiedenheiten zerfallen Turmaline in 3 verschiedene Arten, nämlich:

1) *Schörl*,
2) *Achroït* und
3) *Rubellit.*

1) Die Schörle werden durch die Formel:

$$\dot{R}\left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \dddot{Al}\ \dddot{Si}_2$$

rakterisirt. Vor dem Löthrohre zeichnen sie sich dadurch ı, dass sie beim Erhitzen leicht schmelzen und dabei stark auf- wellen. Nach einer Bemerkung von Hrn. Auerbach unter- eiden sich die Schörle auch in optischer Hinsicht auffallend dem Achroït und Rubellit. Die bekannte Erscheinung, dass ei parallel der Axe geschnittene Turmalin-Platten das Licht nur chlassen, wenn sie in gewissen Richtungen übereinander ge- t werden, dass sie sich aber gegenseitig verdunkeln, wenn kreuzweise gelegt werden, bezieht sich nur auf die Schörle, ht aber auf Achroït und Rubellit.

Die Schörle haben dadurch, dass $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ sehr verschieden- ige Basen repräsentiren, eine sehr verschiedene äussere Be- ffenheit, namentlich auch sehr verschiedene Farben. Man sie daher nach ihrer verschiedenen Färbung als schwarze, e, braune, grüne u. s. w. bezeichnen.

2) Der Achroït ist nach der Formel:

$$2\dot{R}\left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + 3\dddot{Al}_2\ \dddot{Si}_3$$

mmengesetzt. Er unterscheidet sich also von den Schörlen ch einen dreifach grösseren Gehalt von Thonerde-Silicat. Vor

dem Löthrohre schmilzt der Achroït nur schwer an den Kanten und schwillt daher beim Erhitzen auch nicht auf. Er wird dabei blos trübe, undurchsichtig und milchweiss. In optischer Hinsicht unterscheidet sich der Achroït von den Schörlen auf die oben angegebene Weise.

3) Der Rubellit ist nach der Formel:

$$2\,\dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{B} \\ \ddot{C} \end{matrix} \right. + 3\,\dddot{Al}_2\,\dddot{Si}_3$$

zusammengesetzt.

Vor dem Löthrohre und in optischer Hinsicht verhält er sich wie Achroït und kann daher eben so leicht wie dieses Mineral von den Schörlen unterschieden werden. Ausgezeichnet ist der Rubellit durch seinen grossen Mangangehalt bei Abwesenheit von Eisen und Chrom. Er erscheint daher stets roth gefärbt.

Noch muss ich auf einen Umstand aufmerksam machen, der Berücksichtigung verdient. Schörl, Achroït und Rubellit krystallisiren nämlich in derselben Form und unter denselben Winkeln, haben aber dessenungeachtet eine sehr abweichende chemische Constitution. Diese Mineralien liefern also den Beweis, dass gleiche Krystallform nicht immer gleicher oder isomorph-gleicher Zusammensetzung entspricht. Ich werde solche Mineralien *heteromerische* nennen und später nachweisen, dass auch unter den Formen von Epidot, Idokras und Granat verschieden zusammengesetzte oder heteromerische Mineralien vorkommen.

Ueber die Zusammensetzung der Turmaline.

A. *Schörle.*

1) *Schwarzer Schörl von Gornoschit bei Katharinenburg.*

Dieser Schörl bildete mehrere Zoll lange und zum Theil fingerdicke Krystalle von schwarzer Farbe. Die Krystalle waren theils strahlig gruppirt, theils regellos durch einander gewachsen in einem Gesteine, welches an einigen Stellen aus Talkschiefer, an andern Stellen aus Chloritschiefer bestand. Die Schörl-Krystalle waren fast undurchsichtig, nur in ganz dünnen Splittern mit schwarzgrüner Farbe durchscheinend.

Vor dem Löthrohre erhitzt, schwoll dieser Schörl stark auf *und wurde dabei* weiss. Mit seiner doppelten Menge trocken

›rax in einem Platintiegel zusammengeschmolzen, blähte er ›h stark auf unter Entwickelung von Kohlensäure und verlor bei $2\frac{1}{2}$ Proc. am Gewicht. Das hierbei erhaltene Glas war ırchsichtig und von bouteillengrüner Farbe. In der salzsauren ösung dieses Glases zeigte Kupfer einen Gehalt von 1,58 Proc. senoxyd an. Dieser Schörl enthielt keine Spur Alkalien; dielben wurden vollständig durch Magnesia vertreten.

Als Resultat der Analyse dieses Schörls erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportionen.
Kieselsäure	39,00	20,24	= 20,24	4
Borsäure	10,73	7,35	= 8,93	2
Kohlensäure	2,50	1,58		
Thonerde	30,65	14,29	= 14,76	3
Eisenoxyd	1,58	0,47		
Eisenoxydul	6,10	1,35	= 5,00	1
Magnesia	9,44	3,65		
	100,00.			

Die Formel dieses Schörls ist also:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Fe}\end{matrix}\right\}\ddot{Si}_2.$$

2) *Brauner Schörl von Mursinsk.*

Das Exemplar von braunem Schörl, welches ich zu nachhender Analyse verwandt habe, bestand aus einem grossen, Zoll langen und 2 Zoll dicken Krystalle mit Endflächen. Derbe war mit Quarz verwachsen und ursprünglich in Granit vorkommen. Die Farbe des Minerals war im reflectirten Lichte muzig leberbraun, in dünnen Splittern mit schwarzgrüner be durchscheinend. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre schwoll stark auf zu einer weissen schaumigen Schlacke. Beim Zumenschmelzen mit Borax entwickelte er 1,662 Proc. Kohlenure. Das dabei erhaltene Glas war durchsichtig und bouteilgrün gefärbt. In der salzsauren Lösung des Glases zeigte pfer einen Gehalt von 0,5 Proc. Eisenoxyd.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportion
Kieselsäure	37,800	19,64	= 19,64	4
Borsäure	9,890	6,80	= 8,00	2
Kohlensäure	1,662	1,20		
Thonerde	30,563	14,27	= 14,42	3
Eisenoxyd	0,500	0,15		
Eisenoxydul	12,069	2,66	= 4,83	1
Manganoxydul	2,500	0,56		
Magnesia	1,420	0,55		
Natron	3,090	0,79		
Kalk	Spuren	—		
Lithion	0,504	0,27		

Die Formel dieses Schörls ist also:

$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{N}a\\ \dot{M}a\\ \dot{M}g\\ \dot{L}i\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\dddot{A}l\\ \dddot{F}e\end{matrix}\right\} \dddot{S}i_2.$$

3) *Grüner Schörl von der Totschilnaia Gora.*

Dieser Schörl findet sich oft als recht mächtige Aussche gen in dem Beresite der Totschilnaia Gora. Er bildet kug mige Massen, die aus excentrisch gruppirten, nadelförn Schörlkrystallen bestehen. Die Kugeln sind meist dicht zu men verwachsen, stellenweise finden sich jedoch Zwischenrä die gewöhnlich mit Eisenocher angefüllt sind. Das Gestei von Adern weissen, feinkörnigen Quarzes durchsetzt. Die F dieses Schörls ist schmuzig grün, in's Bräunliche. Sein Ve ten beim Erhitzen vor dem Löthrohre und beim Schmelzen Borax ist dasselbe wie das des braunen Schörls von Mur Ausgezeichnet ist der grüne Schörl der Totschilnaia jedoch d einen Gehalt von Chromoxyd. Derselbe gab:

		Sauerstoff.		Proportionen.
elsäure	40,535	21,03	= 21,03	4
äure	11,785	8,10	= 9,30	2
ensäure	1,660	1,20		
ıerde	31,774	14,80	= 15,14	3
moxyd	1,166	0,34		
ıoxydul	3,654	0,81	= 4,65	1
;anoxydul	0,900	0,20		
ıesia	6,435	2,48		
on	2,091	1,16		
	Spuren	—		
	100,000.			

Formel dieses Schörls ist also:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Li}\\ \dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\dddot{Al}\\ \dddot{Cr}\end{matrix}\right\}\dddot{Si}_2.$$

z ähnlich wie dieser Schörl verhielt sich der grüne Schörl :hminsk bei Beresowsk. Dieses letztere Mineral bildet ; kugelförmige Conglomerate nadelförmiger Krystalle. n sind aber nur in einzelnen Kugeln und Büscheln in ɔrösen halbdurchsichtigen Quarze eingewachsen. Auch rüne Schörl enthält Chromoxyd.

B. *Achroït.*

Name Achroït bezieht sich auf die Farblosigkeit dieser Turmalin. Die Charakteristik des Achroïts habe ich ıen gegeben.

Achroït von St. Pietro in Campo auf Elba.

er Achroït findet sich in Granit, in prismatischen, an den ɛwöhnlich verbrochenen Krystallen von mittler Grösse. ıral ist gewöhnlich farblos und durchsichtig, doch finden ıt selten trübe und schwach gefärbte Krystalle. Die ır letztern ist grünlich oder lichte rosenroth. Die röthystalle bilden offenbar schon einen Uebergang in Rubellit. ı Erhitzen vor dem Löthrohre schmilzt dieser Achroït 'er an den Kanten, ohne dabei aufzuschwellen. Hierbei

wird er undurchsichtig und milchweiss. In Borax löst er sich unter Entwickelung von Kohlensäure gewöhnlich zu einem farblosen, mitunter zu einem von Mangan röthlich gefärbten Glase auf. Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportionen.
Kieselsäure	42,885	22,28	= 22,28	18
Borsäure	5,340	3,67	= 4,87	4
Kohlensäure	1,660	1,20		
Thonerde	44,088	20,59	= 20,59	18
Magnesia	0,450	0,17	= 2,23	2
Manganoxydul	0,267	0,05		
Natron	3,120	0,80		
Lithion	2,190	1,21		
Kali	Spuren	—		

Diese Mischung entspricht der Formel:

$$2\left\{\begin{matrix}\dot{Li}\\ \dot{Na}\\ \dot{Mg}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right\} + 3\,\dddot{Al}_2\,\dddot{Si}_3.$$

C. *Rubellit.*

Der Name Rubellit ist schon alt und bezieht sich auf die rothe Farbe des Minerals. Die Charakteristik des Rubellits habe ich schon oben gegeben.

Rubellit von Sarapulsk bei Mursinsk.

Die Rubellite von Sarapulsk finden sich in Granit-Grus am Abhange eines Granitberges. Sie bestehen entweder aus einzelnen stärkeren Krystallen oder aus strahligen und faserigen Zusammenhäufungen vieler schwächerer Individuen. Auf letzterer Art, dem strahligen Rubellit von Sarapulsk, findet sich hin und wieder Rhodizit.

Der Rubellit, welchen ich zu nachstehender Untersuchung verwandt habe, bestand aus einem einfachen, 2 Zoll langen und 1 Zoll dicken Krystalle. Seine Farbe war rosenroth in's Bläuliche. Der Krystall war halbdurchsichtig. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre schmolz das Mineral nur schwer an den Kanten, *ohne* dabei aufzuschwellen. Dabei wurde der Rubellit undurch-

und milchweiss. In starker Glühhitze verlor das Mineral
ım Gewichte; dasselbe enthielt also keine Kohlensäure.
:s Verhalten ist übrigens nicht charakteristisch für die
:e. Strahliger carminrother Rubellit von demselben Fund-
twickelte Kohlensäure. Eben so verloren die von Gme-
ersuchten Rubellite, nämlich: sibirischer 1,58 Proc. und
her 1,31 Proc. durch Glühen am Gewicht, welcher Verlust
' aus Kohlensäure bestand. Als Resultat der Untersuchung
nan:

		Sauerstoff.		Proportionen.
:lsäure	39,70	20,60	= 20,60	18
iure	6,65	4,57	= 4,57	4
ensäure	0,00			
ıerde	40,29	18,82	= 18,82	18
;anoxydul	2,30	0,51		
ıesia	0,16	0,06		
›n	7,88	1,99	= 4,23	4.
›n	3,02	1,67		
	Spuren	—		

rnach berechnet sich die Formel des Rubellits zu:

$$2 \left\{ \begin{matrix} \dot{Na} \\ \dot{Li} \\ \dot{Mn} \\ \dot{Mg} \end{matrix} \right\} \ddot{B} + 3 \dddot{Al}_2 \ddot{Si}_3.$$

XXXIV.

r neue Verbindungen der Wolframsäure mit den Alkalien.

Von

M. Margueritte.

de Pharm. et de Chim. III. Série. 4. *Année. Mars* 1845.)

Wolframsäure bildet bekanntlich Salze, in welchen die
eimal so viel Sauerstoff enthält als die Base, und ihre als
betrachteten Salze werden in der Kälte durch Säuren zer-

setzt. Die folgende Abhandlung lehrt noch andere Verbindun-
gen in anderen Verhältnissen und einige interessante Eigensch
ten derselben kennen.

Man stellt die Wolframsäure gewöhnlich so dar, dass
den Tungstein mit kohlensaurem Natron glüht und die Auflös
von überschüssigem Alkali und wolframsaurem Natron so lang
mit Salzsäure fällt, bis diese beim Umschütteln nicht mehr ge
wird. Filtrirt man nun diese saure Flüssigkeit von der gefäll
Wolframsäure ab und stellt man ein Stück Zinkblech hinein,
nimmt sie eine tiefblaue Farbe an, welche beweist, dass noch ei
grosse Menge von Wolframsäure in der Lösung enthalten ist.

Nach den bekannten Eigenschaften dieser Säure dürfte Wa
ser nicht mehr davon lösen, als eben der Löslichkeit des Sä
hydrats entspricht. Dieses Hydrat setzt sich schliesslich
seiner Lösung beim Kochen oder Abdampfen ab. Nach dem Ab
dampfen dieser Flüssigkeit nun erhalte ich durch Krystallisir
der Reihe nach zuerst Chlornatrium und dann eine besti
Verbindung, welche, wie man sehen wird, in der sauren Fl
keit existiren und daraus in Krystallen erhalten werden k
Mit der kleinen Menge, welche ich erhielt, konnte ich mich lei
von einem Gehalte an Alkali und Wolframsäure überzeugen.

Um die zur Bildung dieses Salzes nöthigen Bedingungen
ermitteln, untersuchte ich, ob der Ueberschuss an Alkali in d
ursprünglichen Flüssigkeit dabei nothwendig sei. Zu dem E
wurde eine mittelmässig concentrirte Lösung eines wolframsaur
Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Es bildete si
sogleich ein Niederschlag, welcher sich in der Kälte erhielt, d
aber bei gelindem Erwärmen sich vollständig löste. Dieses zeigt
mithin, dass sich die Wolframsäure auch ohne Ueberschuss v
Natron im unzersetzten neutralen wolframsauren Salze lösen ka
Lässt man Wolframsäurehydrat mit Lösungen von neutralen w
framsauren Salzen sieden, so löst sich die Säure darin in beträc
licher Menge. Die gesättigte Flüssigkeit setzt beim Erkalt
eine Quantität Säure ab, die sie in höherer Temperatur gel
enthielt. Diese Absätze wiederholen sich während des Abd
pfens und schliesslich krystallisirt eine Verbindung unter ei
Form, die sich mit der Zusammensetzung abändert. Dieselbe ka
von Neuem in Wasser gelöst werden, woraus sie unzersetzt wi
der krystallisirt.

Dieses ist die einfachste Darstellungsmethode, wenn schon e zweite existirt, die indessen in der erstern enthalten ist.

Die gewöhnliche und schon von allen Chemikern als unzuglich erkannte Methode der Bestimmung der Wolframsäure ndte ich deshalb nicht an, weil in der That ein Fehler von —2 Proc. die Formel von 4 auf 5 Aeq. der Säure ändern kann. ch das von Berzelius im Jahresberichte von 1841 angegebene rfahren, die Säure mit salpetersaurem Quecksilber zu fällen, ien mir nicht für saure wolframsaure Salze günstig, indem die igemachte Salpetersäure auf das gefällte wolframsaure Queckberoxyd wirken könnte.

Das Verfahren, welches ich befolgte und welches ich als serordentlich genau zur Bestimmung der Wolframsäure emhle, ist folgendes:

Man übergiesst das wolframsaure Salz mit seinem mehrfachen wichte reiner concentrirter Schwefelsäure und erhöht die Temtur nach und nach bis zum Rothglühen. Der geglühte Rückd ist nun ein Gemenge aus zweifach-schwefelsaurem Salz und ier Wolframsäure. Man bringt dasselbe auf ein Filter und scht mit einem Wasser, welches Salmiak aufgelöst enthält, um verhindern, dass die Säure mit durch's Filter gehe. Wenn s Waschwasser Barytsalze nicht mehr trübt, glüht man die auswaschene Säure, um den Salmiak auszutreiben, befeuchtet mit vas Salpetersäure und erhitzt, um die eingetretenen oberflächhen Reductionen der Säure zu entfernen. Man kann nach die- Methode die Säure in wolframsauren Salzen direct und das asser durch Glühen bestimmen.

Indem ich versuchte, das Alkali aus der Menge der gebunden Schwefelsäure zu bestimmen, fand ich, dass die Wolframsäure s Schwefelsäure bei der Temperatur, welche zur Zerstörung r zweifach-sauren Verbindungen erforderlich ist, eben so ausibt wie die Kieselsäure und Borsäure; es ist daher von Wichkeit, nicht so weit zu gehen.

Dieses zweifach-schwefelsaure Alkali wirkt sehr kräftig bei r Zersetzung eines wolframsauren Salzes ein, indem es allen ch unzersetzten Partikeln Schwefelsäure von so hoher Tempeur darbietet. Man kann sich leicht davon überzeugen, ob es Salz auf diese Weise zersetzt ist, indem man das erste Waschwasser mit etwas Salzsäure versetzt und ein Stück Zink

hinein stellt, wodurch auch die geringsten Spuren durch die blaue Färbung sich bemerklich machen würden.

Nach dieser Methode der Analyse und der oben mitgetheilten Darstellungsweise habe ich nun die folgenden Salze erhalten:

1) Zweifach-wolframsaures Natron $NaO(WO_3)^2$, $4\frac{1}{2}HO$, blättrige Krystalle, durch Säuren in der Kälte zersetzbar.

2) Dreifach-wolframsaures Ammoniak $NH_4O(WO_3)^3$, $5HO$, Octaëder, schmelzen in ihrem Krystallwasser und unter Wasser wie Phosphor.

3) Vierfach-wolframsaures Natron $NaO(WO_3)^4$, $3HO$, aus saurer Flüssigkeit in Tafeln krystallisirt.

4) Fünffach-wolframsaures Kali $KO(WO_3)^5$, $8HO$, in prismatischen Krystallen.

5) Sechsfach-wolframsaures Ammoniak $NH_4O(WO_3)^6$, $6HO$, in bestimmten blättrigen Krystallen.

6) Doppelsalz von zweifach-wolframsaurem Kali und Ammoniak, $KO(WO_3)^2$, $NH_4O(WO_3)^2$, $6HO$.

Man sieht hieraus, dass sich die Wolframsäure in den Verhältnissen von 1, 2, 3, 4, 5, 6 Aeq. der Säure auf 1 Aeq. Basis verbindet und man kann sich leicht die intermediären Salze weiter verschaffen, wenn man die am meisten sauren mit bestimmten Quantitäten Alkali versetzt. Vielleicht erhält man auch noch mehr saure als ich erhielt, wenn man berücksichtigt, dass ein neutrales wolframsaures Salz eine grosse Menge Säure auflöst, welche beim Erkalten wieder herausfällt und bei anderer Behandlung vielleicht krystallisirt erhalten werden kann.

Diese wolframsauren Salze haben interessante Eigenschaften.

No. 1. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt, werden sie nicht in der Kälte und erst bei anfangendem Kochen zersetzt.

Erst nach mehr oder weniger längerer Zeit liessen diese Verbindungen in der Kälte oder beim Kochen Wolframsäure absetzen und diese Beständigkeit gegen Säuren, welche die neutralen Salze sogleich zersetzen, steigt mit ihrem Grade an grösserem Säuregehalt. So sind die einfach- und zweifach-sauren Salze noch in der Kälte zersetzbar, aber die vierfach-sauren gar nicht *mehr*.

No. 2. Die Auflöslichkeit wird mit der Zunahme an Säurege-
t nicht geringer, im Gegentheil ist das vierfach-saure Salz viel
chter löslich als das zweifach-saure.

No. 3. Mit einem Ueberschuss an Alkali behandelt, werden
wiederum durch Säuren in der Kälte zersetzbar, indem sie in
itrales Salz zurückgeführt werden. Bei Anwendung von kau-
schem oder von kohlensaurem Kali bildet sich ein weisser Nie-
rschlag, der in der Kälte im Ueberschuss von Alkali unlöslich
, aber augenblicklich in neutralem wolframsaurem Salze sich
t. Dieser Niederschlag ist Wolframsäurehydrat mit einem
halte an Alkali, den man durch Waschen mit Wasser nicht hin-
gnehmen kann.

Zu bemerken ist aber der Umstand, dass die in der Kälte
rch einen Ueberschuss an Alkali aus sauren Salzen gefällte
olframsäure im überschüssigen Alkali unlöslich ist, während die
s neutralen Salzen gefällte leicht löslich ist.

Hat man verdünnte Lösungen und wendet man das Alkali in
cht zu grossem Ueberschuss an, so verschwindet durch Zusatz
ier Säure der in der Lösung eines sauren wolframsauren Salzes
bildete Niederschlag wiederum.

No. 4. Es reagiren diese Salze auf Reagenzpapiere sehr
uer, während die neutralen keine oder schwach alkalische Re-
tionen haben.

No. 5. Sie haben einen sehr bittern Geschmack, noch mehr
s die neutralen Salze.

No. 6. Sie verlieren geglüht ihr Krystallwasser und ihr che-
isch gebundenes Wasser, werden gelb und unlöslich und ent-
ilten ohne Zweifel freie Wolframsäure. Bis auf 220° erhitzt,
erden sie noch nicht gelb und nicht unlöslich, erst bei höherer
emperatur tritt dieses ein, indem die letztere Quantität Wasser
ster gebunden ist.

No. 7. Durch Wechselzersetzung erhalten, bilden sie unlös-
che Salze, welche denjenigen entsprechen, welche im Momente,
o sie sich niederschlagen, in diesen Säuren einige Zeit löslich
nd, ohne sich zu zersetzen, aber sie verlieren bei freiwilligem
introcknen oder im leeren Raume und selbst in dem Mittel, wo-
in sie sich bilden, diese Eigenschaft.

Ihre Bedingungen der Beständigkeit scheinen daher in ihrem Hydratzustande begründet zu sein.

No. 8. Sie können sich unter einander verbinden und Doppelsalze geben, z. B. das Kali-Ammoniak-Doppelsalz.

Wie man immerhin diese Erscheinungen erklären mag, so ist es interessant, dass ein zersetzbares Salz dadurch beständig wird, dass es 1 Atom Säure mehr aufnimmt, und dass damit seine Löslichkeit ebenfalls zunimmt, wenn man sich erinnert, dass Chevreul bei Gelegenheit der Seifen die Bemerkung machte, dass im Allgemeinen bei schwerlöslichen Säuren die Löslichkeit ihrer Salze mit dem grösseren Gehalte an der Säure abnimmt.

In Betreff des Wassers muss man einen Theil als basisches Wasser betrachten, indem es erst über 220° fortgeht. Die gelbe Farbe und die Unlöslichkeit, welche die Salze annehmen, scheinen dafür zu sprechen. Die ungewöhnliche Erscheinung eines Bruches in den Aequivalenten des Wassers muss ich wenigstens bei dem zweifach-wolframsauren Natron einstweilen zulassen, weil ich bei mehrfach umkrystallisirten Salzen nicht an der Genauigkeit der Analysen zweifeln konnte.

Man kann ferner Salze in der Art bilden, dass man sie als Doppelsalze von wolframsaurem Alkali und wolframsaurem Wasser betrachtet, indessen müsste man alsdann beim Ammoniak-Kalidoppelsalz drei Basen in diesen Verbindungen annehmen. Man kann schliesslich in der That nur Hypothesen über die Zusammensetzungen dieser Verbindungen aufstellen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Molybdänsäure sich in dieser Beziehung ganz ähnlich verhält, und ihre Löslichkeit in Säuren würde der Bildung dieser Salze sehr günstig sein. Ich werde in der Folge noch das Verhalten der Wolframsäure zu organischen Säuren untersuchen und bekannt machen.

Anmerkung. Diese Untersuchung ist im Laboratorium und unter Leitung von Pelouze angestellt.

XXXV.

Ueber eine neue Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds mit Zucker.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. III. Série. Janv.* 1845.)

Wenn man die concentrirten Lösungen von schwefelsaurem ıpferoxyd und Zucker mit einander vermischt, so erhält man ch Verlauf von einem bis zwei Tagen, mitunter nach Verlauf niger Stunden, einen weissen blass-bläulichen Niederschlag. iesen habe ich analysirt und die folgende Zusammensetzung halten:

Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd	1 Aeq.
Wasser *)	4 Aeq.
Zucker (nach Thénard und Gay-Lussac)	1 Aeq.

Demnach kann der Zucker 1 Aeq. Krystallwasser im schwelsauren Kupferoxyd vertreten. Man kann den Zucker leicht ieder in krystallinischer Form erhalten, wenn man die Verbinıng mit Barytwasser fällt, worauf man den Ueberschuss desselın wiederum mit Kohlensäure wegschafft und die Kohlensäure ırch Wärme austreibt.

Die Wirkung der Wärme auf diese Verbindung ist sehr erkwürdig. Die wässerige Lösung setzt zuerst Kupferoxydul, ınn metallisches Kupfer ab; letzteres gewiss durch Einwirkung ır freigewordenen Schwefelsäure auf das Oxydul.

Bei sehr gelinder Wärme getrocknet und allmählig auf 140° hitzt, verliert diese Verbindung allmählig alles Wasser und hinrlässt nur schwefelsaures Kupferoxyd im wasserfreien Zustande ıd Kohle. Diese Resultate erhält man aber nur sehr schwierig, orher erst intermediäre Producte und unter anderen eine Zusamensetzung, dem Ulmin analog, wie ich glaube, und welche wie ie Thierkohle Flüssigkeiten, die durch organische Stoffe gefärbt ınd, entfärbt.

Wenn man diesen Körper stark erhitzt, wobei indessen die emperatur nicht über 140° zu steigen braucht, so bläht er sich uf und schwillt zu einem auffallend grossen Volum an. Noch eiter erhitzt, fängt er Feuer und hinterlässt Kupferoxydul und ıetallisches Kupfer.

*) Die Verbindung ist nur schwer vom überschüssigen Kupfersalze und ben so von überschüssigem Zucker rein zu erhalten, weshalb die Wasserestimmung nicht genau sein kann.

XXXVI.
Ueber die Dichtigkeit des Eises bei verschiedenen Temperaturen.

Um die Dichtigkeit des Eises bei den verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, sind in der letztern Zeit einige Versuchsreihen ausgeführt worden, welche gezeigt haben, dass eine frühere Annahme, *das Eis dehne sich durch die Kälte aus*, auf einem Irrthume beruhen müsse.

Die eine dieser Versuchsreihen wurde von Hrn. C. Brunner jun. aus Bern im Laboratorium des Hrn. Prof. G. Magnus ausgeführt, die zweite habe ich selbst unternommen. Diese ist als noch nicht vollendet zu betrachten und ich hoffe sie im nächstfolgenden Winter ausdehnen zu können.

Hr. Brunner hat seine Versuche ausführlich in Poggend. Ann. LXIV. S. 113 mitgetheilt; einen Auszug davon hat Hr. Prof. Magnus in den Berichten der Berl. Acad., Februar, gegeben, den wir hier folgen lassen:

„Es herrschte bisher immer noch einige Ungewissheit über das Verhalten des Eises bei verschiedenen Temperaturen, indem viele Physiker noch der alten Ansicht von Musschenbroek huldigten, dass das Eis durch die Kälte sich ausdehne, während Placidus Heinrich schon im Jahre 1807 durch Messung der Länge eines Eiscylinders diese Meinung widerlegt hatte.

Im Jahre 1843 machte Hr. Dr. Petzholdt in Dresden *) einige Versuche über diesen Gegenstand bekannt, durch welche er die alte Meinung von Musschenbroek wieder bestätigt zu haben glaubte und auch sofort dieselbe als Grundlage einer neuen Gletscher-Theorie betrachtete. — Im verflossenen Monat December führte Hr. C. Brunner eine neue Versuchs-Reihe über den nämlichen Gegenstand aus, indem er vollkommen luftfreies Eis bei verschiedenen Temperaturen sowohl in Terpentinöl als in Steinöl wog. — Die Versuche sind mit der Vorsicht angestellt, dass das Eis durch Verdunstung nichts mehr an Gewicht verlieren konnte, nachdem es in der Luft gewogen war. Durch vorläufige Versuche war die Zeit ermittelt, welche das Eis bedurfte, um die Temperatur des umgebenden Oeles anzunehmen, das sich in einer

*) *Beiträge* zur Geognosie von Tyrol.

kaltmachenden Mischung befand und von Zeit zu Zeit, namentlich vor den Wägungen, umgerührt wurde. Ein empfindliches Thermometer gab die Temperatur des Oeles zu erkennen.

Auf diese Weise wurden 13 verschiedene Wägungen innerhalb der Temperatur-Grenzen von — 0,75° C. und — 21,25° angestellt, aus denen auf das Bestimmteste hervorgeht, dass das Eis durch Temperatur-Erniedrigung sich zusammenzieht.

Da diess den Angaben des Hrn. Petzholdt direct widerspricht, so hat Hr. Brunner noch eine neue Reihe von Versuchen, ganz nach der von Hrn. Petzholdt angewandten Methode, unternommen, nur dass statt eines Kastens aus dünnem Silberblech ein ähnlicher von denselben Dimensionen aus Messing benutzt wurde und die Wägung in Steinöl statt in Aether stattfand. Indess waren die Resultate mit den früher von ihm durch directe Wägung erhaltenen übereinstimmend.

Aus den gefundenen Zahlen berechnete Hr. Brunner das spec. Gew. des Eises bei 0° = 0,9180, das des Wassers bei derselben Temperatur gleich 1 gesetzt, und bei — 20° = 0,92025. Die lineare Zusammenziehung ergiebt sich aus seinen Versuchen für 1° C. im Mittel = 0,0000375 oder $\frac{1}{26700}$.

Es beträgt demnach die Zusammenziehung des Eises durch Temperatur-Erniedrigung mehr als bei allen festen Körpern, die bisher in dieser Beziehung geprüft worden sind.

Vergleicht man ferner mit diesen Resultaten das Verhalten des Wassers in flüssiger Form, dessen Ausdehnung Despretz *) bis — 20° C. untersucht hat, so stellt sich das merkwürdige Resultat heraus, dass das Wasser in flüssiger Form durch Temperatur-Erniedrigung sich ausdehnt, während es in fester Form durch dieselbe Temperatur-Veränderung sich zusammenzieht.“

Als Flüssigkeit, in der das Eis gewogen wurde, wandte ich Quecksilber an, wodurch ich den Vortheil erlangte, durch eine geringe Volumen-Veränderung des Eiscylinders eine bedeutende Gewichts-Veränderung zu erhalten.

Das Quecksilber wurde bei verschiedener Temperatur in einer Glasflasche mit eben abgeschliffenem Rande gewogen, bedeckt mit einer Glasplatte, an der sich eine kleine Oeffnung in der Mitte befand. Bei 15° fasste die Flasche 1107,414 Grm.

*) *Ann. de Chimie et de Physique, Tom. LXX. p.* 24. Dies. Journ. Bd. XXXII. S. 493.

Quecksilber. Die tarirte Flasche wog 105 Grm. ungefähr. Die Wage, deren ich mich bediente, gab bei dieser Belastung deutlich und genau 1 Milligrm. an.

Der Eiscylinder, den ich anwandte, wog etwa 42 Grm. Bis jetzt habe ich nur die Ausdehnung des Eiscylinders von — 12° C. bis 0° bestimmt; für diesen Temperatur-Unterschied fand ich 0,00042 linear; diess würde für jeden Grad 0,000035 geben. Diese Zahl bedarf noch einer kleinen Correction, da mir die Ausdehnung meines Glases nicht bekannt war und ich den Magnus'schen Ausdehnungscoëfficienten dafür angenommen haben. Im nächstfolgenden Winter werde ich diese Versuche fortsetzen und sie dann ausführlich mittheilen.

Md.

XXXVII.

Arsenikhaltige Schwefelsäure

wird namentlich durch Calcination des Pyrits in den Fabriken Frankreichs und Englands gewonnen. Am Harz ist eine Fabrik, welche neben rauchender Schwefelsäure die Darstellung der englischen Schwefelsäure betreibt, indem sie die sich entwickelnde schweflige Säure dazu benutzt; aber auch diese ist stark arsenikhaltig.

Hr. Dupasquier hat sich damit beschäftigt, ein einfaches Mittel zur Entfernung des Arseniks aufzufinden. Nach ihm ist es Arseniksäure, welche der Schwefelsäure beigemischt ist, und sie kann 1 — $1\frac{1}{2}$ Tausendtheile betragen.

Weder Chlorwasserstoffsäure noch Schwefelwasserstoff kann die Arseniksäure völlig entfernen. Ein alkalisches Schwefelmetall erfüllt hingegen den Zweck vollkommen, und zwar eignet sich in Rücksicht auf Wohlfeilheit und Wirksamkeit dazu am meisten Schwefelbaryum, welches zugleich den Gehalt an Salpetersäure in der Schwefelsäure zerstört.

(*Compt. rend.* XX. 794.)

XXXVIII.

Chemische Untersuchung eines kochsalzhaltigen Mineralwassers aus einem Bohrloche der Zwickauer Steinkohlengewerkschaft.

Vom

Prof. *C. Kersten* in Freiberg.

Dieses Wasser, von dem bereits öffentliche Blätter Nachricht geben haben, entströmt einem Bohrloche nach Durchsinkung ersten Kohlenflötzes in dem Zwickauer Steinkohlengebirge der Zwickauer Steinkohlengewerkschaft. Abgesehen von eren Gründen, aus welchen dieses Wasser Aufmerksamkeit dient, dürfte es auch wegen einiger seiner Bestandtheile, che noch niemals in Salzquellen und Mineralwässern beobachwurden, ein chemisches Interesse gewähren. Deshalb erlaube mir, die chemische Untersuchung dieses Wassers, mit welcher von meiner hohen Behörde beauftragt worden war, hier kurz zutheilen.

Das Wasser ist klar, geruch- und farblos; es besitzt einen ken salzigen, etwas bittern Geschmack, reagirt in Folge eines ingen Gehaltes an freier Kohlensäure schwach sauer und bet bei + 10° C. ein specifisches Gewicht von 1,0171. Im rloche ist eine Temperatur = + 11,24° R. Lässt man das sser in Berührung mit der Luft stehen, so entbinden sich ihm kleine Blasen von Kohlensäure und gleichzeitig wird das sser trübe. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblicher kiger Niederschlag ab. Wird das Wasser gekocht, so finden selben angeführten Erscheinungen, nur schneller statt.

A. *Qualitative Analyse.*

Untersuchung des bei dem Kochen des Wassers entstehenden Niederschlages.

Bei der Auflösung dieses grauen Niederschlages in Chlorsserstoffsäure entwickelt sich Kohlensäure. Man erhält eine bliche Auflösung und es bleibt ein grauer Rückstand, welcher h wie Kieselerde, mit organischen Stoffen verbunden, verhält.

1) Aetzammoniak bewirkt in der mit einigen Tropfen Salpesäure erwärmten Auflösung einen geringen braunen Nieder-

schlag. Eine grössere Menge desselben wur
erwärmt, die alkalische Flüssigkeit von dem Eise
mit Salpetersäure neutralisirt und sodann mit
setzt. Es entstand ein geringer, weisser flockig
welcher, mit Kobaltsolution befeuchtet und geg
Farbe annahm. Nach dem Befeuchten mit Sch
er die äussere Löthrohrflamme nicht grünlich.
Kalium und Quecksilber in einem Kölbchen ge
haltene Masse sodann nach dem Abgiessen des
dem Erkalten mit Wasser benetzt, so war kein G
phorwasserstoffgas wahrzunehmen. Die *Thonerde*
phosphorsäurehaltig.

2) Das mit Kalilauge behandelte Eisenoxyd
wasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammo
und mit einem Ueberschusse von Schwefelammon
zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit einigen
wasserstoffsäure versetzt und erwärmt, der abges
fel filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak und Ch
versetzt und in einem verschlossenen Gefässe ru
sen. Es bildete sich ein geringer weisser Nie
cher in essigsaurem Natron leicht löslich war
dem Befeuchten mit Schwefelsäure die äussere
grünlich färbte, als nach dem Glühen mit Kalium
und dem Benetzen der erkalteten Masse mit Wass
phorwasserstoffgas entwickelte. Dieser gerin
bestand daher in basisch-phosphorsaurem Kalk.
eisen wurde in Königswasser aufgelöst und au
durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Das
steinsauren Eisenoxyd getrennte Fluidum wurd
der Salzrückstand geglüht. Nach Verflüchtigu
blieb kein phosphorsaurer Kalk zurück, sonde
eines braunen Pulvers, welches, wie die Behan
mit Soda vor dem Löthrohre ergab, aus Manganc

3) Ein Theil der von 1) nach der Fällung
Ammoniak zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde
Schwefelsäure und mit Gipswasser versetzt.
suchen entstand erst nach mehreren Stunden e
nehmbare Trübung.

dem anderen Theile dieser Flüssigkeit wurde oxalsaures zugefügt. Es bildete sich sogleich ein Niederschlag urem Kalk.

e von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit gab, -phosphorsaurem Natron versetzt, eine Spur von phos- r Ammoniak-Talkerde.

n Theil des Filtrats von 1) wurde mit Schwefelammo- etzt. Nach einiger Zeit entstand ein schwacher Nieder- elcher vor dem Löthrohre die Reactionen von *Mangan*

s eine Quantität des bei dem Kochen des Wassers ent- n Niederschlages in Salpetersäure aufgelöst und die Auf- n einem Platintiegel zur Trockniss eingedampft worden igte sich ein über den Tiegel während des Abdampfens s Uhrglas *nicht* angegriffen. Der Niederschlag enthält *ine* Fluorverbindungen. — Der durch das Kochen des entstehende Niederschlag besteht daher aus kohlensau- r, kohlensaurem Eisenoxydul, Spuren von kohlensaurem xydul und kohlensaurer Talkerde, welche als Bicarbonate Wasser enthalten sind, mit kleinen Antheilen von Kiesel- honerde und Phosphorsäure.

Untersuchung des gekochten und filtrirten Wassers.

)as gekochte Wasser reagirt neutral, enthält daher kein ures Alkali.

Verdünnte Schwefelsäure und Gipswasser bewirken auch sehr stark verdünnten Wasser nach einiger Zeit einen ı weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher weder ı Wasser, noch in Säuren löslich ist. Diese auffallende veranlasste mich, eine grössere Quantität dieses Nieder- zu erzeugen, welcher folgenden Versuchen unterworfen Mit Soda auf Platinblech geschmolzen, gab dieser Nie- g eine völlig *klare*, *durchsichtige* Masse, die erst bei dem n undurchsichtig und milchweiss wurde. Mit Soda ge- ınd das Gemenge auf Kohle geschmolzen, erhielt man sige Masse, welche sich gänzlich in die Kohle zog. Der hlag enthielt demnach keine Spur von Kalkerde.

denselben weiter zu prüfen, wurde er mit dem 3fachen ı Soda gemengt und das Gemenge in einem Platintiegel

stark geglüht. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser gekocht und der unlösliche Erdenrückstand abfiltrirt und a laugt. Er löste sich in Chlorwasserstoffsäure vollständig Die neutrale Auflösung wurde mit Kieselfluorwasserstoffsäure setzt. Nach einigen Minuten entstand ein starker weisser stallinischer Niederschlag. Gips- und Strontian-Auflösunge Wasser gaben weisse pulverförmige Niederschläge. Die vo Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure zurückgebliebene Fli keit bildete, mit Schwefelsäure versetzt, einen weissen pulv migen Niederschlag, welcher mit Soda im Platintiegel gescl zen wurde. Nach dem Auslaugen der geschmolzenen Mass Wasser wurde die zurückgebliebene Erde in Chlorwasserstoff aufgelöst und die Auflösung verdampft. Hierbei erhielt ma delförmige Krystalle, welche an der Luft feucht wurden äussere Löthrohrflamme schön *roth* färbten, sich in wasserf Alkohol leicht lösten und deren Auflösung in Wasser durch wasser pulverförmig, aber nicht durch Strontianwasser un selfluorwasserstoffsäure gefällt wurde. Diese Versuche, w man mehrfach mit gleichen Ergebnissen wiederholte, bew unzweifelhaft, dass der durch verdünnte Schwefelsäure in gekochten Wasser hervorgebrachte Niederschlag aus sch saurem *Baryt* und *Strontian* besteht. Da in der Auflösun bei dem Kochen des Wassers entstehenden Niederschlag Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelsäure nur eine höch ringe Trübung entsteht, so sind beide gedachten Basen i Mineralwasser als Chlormetalle enthalten.

3) Wie zu erwarten stand, bewirkte eine Lösung von (baryum in dem gekochten Wasser *keinen* Niederschlag.

4) Das Wasser, welches durch verdünnte Schwefelsäur Baryt und Strontian befreit worden ist, wird auf Zusatz von hol stark gefällt; eben so bildet oxalsaures Ammoniak eine deutenden Niederschlag von oxalsaurem *Kalk*.

5) In dem Filtrate von 4) bewirkt basisch-phosphor Ammoniak eine bedeutende Fällung von phosphorsaurem *Talk* Ammoniak.

6) Nachdem aus einem Theile des gekochten Wassers Talkerde durch Barytwasser niedergeschlagen und abfiltrirt den war, wurde aus dem Filtrate alle Kalkerde und der übers sige Baryt durch kohlensaures Ammoniak in der Wärme ge

zurückgebliebene filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockniss dampft und der Salzrückstand geglüht. Das Residuum bestand *Chlornatrium.*

7) Um zu erfahren, ob das salzhaltige Wasser Kali enthalte, rde ein Theil des bei dem Versuche 6) erhaltenen Chlornams in Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumplatinchlorid verzt und eingedampft. Bei dem Aufweichen des Rückstandes Alkohol und auf Zusatz der zur Lösung des Chlornatriums igen Menge Wassers blieb gelbes Kaliumplatinchlorid in geger Menge zurück.

8) 3 Pfd. gekochtes Wasser wurden mit kohlensaurem Na versetzt und hierauf zur Trockniss verdampft. Die erhale Salzmasse löste man in Wasser auf und trennte die Lösung der ausgeschiedenen Talkerde. Dieser Lösung wurde phosrsaures Natron zugefügt, worauf sie völlig zur Trockniss geht wurde. Bei dem Aufweichen der Salzmasse blieb zwar geringer unlöslicher Rückstand; derselbe war aber vor dem hrohre auf Platindraht unschmelzbar und nahm nach dem Bechten mit Kobaltsolution und darauf folgendem Glühen eine rothe Farbe an, bestand demnach und noch in Folge anderer nnter Versuche aus phosphorsaurem Talkerde-Ammoniak, e eine Spur Lithion zu enthalten.

9) Weder Kaliumeisencyanür noch Cyanid bewirkten in dem ochten Wasser eine Fällung, daher ist die geringe Menge des dem nicht gekochten Wasser enthaltenen Eisens als kohlenre Verbindung darin enthalten.

c) *Ausmittelung der Säuren und Salzbilder.*

1) Die durch das ungekochte Wasser bewirkte schwache hung des Lakmuspapieres verschwand nach kurzer Zeit. Kalkser bewirkte darin eine geringe Trübung, welche auf Zusatz er grösseren Menge ungekochten Wassers wieder vernichtet rde. Dem zufolge enthält das Wasser kleine Mengen Kohsäure.

2) Salpetersaures Silber gab mit dem mit Salpetersäure ermten Wasser einen starken flockigen Niederschlag von *Chlorber.*

3) Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt in dem gekochr angesäuerten Wasser, wie bereits angeführt, nicht die ge-

ringste Trübung hervor; demnach enthält das untersuchte Wa
weder schwefelsaures Natron, schwefelsauren Kalk, noch and
schwefelsaure Salze.

4) Um das Wasser auf einen Gehalt an Brom zu prü
wurde eine grössere Menge desselben durch Abdampfen con
trirt und in die nach dem Auskrystallisiren des Kochsalzes zur
gebliebene Mutterlauge Chlorgas geleitet. Sie nahm hierd
eine gelbe Farbe an. Als sie hierauf in eine zu verschliess
Flasche gebracht, mit Aether versetzt und das Gemenge
geschüttelt wurde, entfärbte sich die Mutterlauge und der d
schwimmende Aether nahm eine orangegelbe Farbe an. De
färbte Aether wurde mittelst einer Saugröhre von der Mutterl
abgehoben und mit etwas Kalilauge geschüttelt, wodurch er
Farbe verlor. Die alkalische Flüssigkeit wurde zur Troc
verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure und Ma
superoxyd aus einem Kölbchen destillirt. Die übergel
Flüssigkeit färbte Stärkekleister intensiv *gelb*. Das salzh
Wasser enthält daher *Brom*.

5) Zur Prüfung des Wassers auf einen *Jod*gehalt wurde
Quantität Mutterlauge desselben, nach dem Anschiessen des
salzes erhalten, eingedampft und der Salzrückstand in eine
torte mit Schwefelsäure erwärmt. Der in den Hals der R
gesteckte Streifen von Stärkemehlpapier nahm bei wiederl
Versuchen jedesmal nach wenig Stunden eine *violette* Farl
Auch die concentrirte Mutterlauge erlitt durch Palladiumcl
eine braune Färbung. — Dem zufolge enthält das Wasser
selten der Fall ist, neben *Brom* auch *Jod*, zwei Körper, w
so weit mir bekannt, in sächsischen Mineral- und Quellw
noch nicht beobachtet worden sind.

Aus diesen Versuchen resultirt, dass das fragliche salzh
Wasser nach dem Kochen von Basen: Natron, Kalkerde, Tal
und Kali, von Säuren keine, von Salzbildern: Chlor, Bro
Jod enthält.

B. *Quantitative Analyse.*

a) *Bestimmung des Abdampfungsrückstandes.*

Obgleich vorauszusehen war, dass durch Abdampfe
Wassers das Gesammtquantum seiner fixen Bestandtheile
mit Genauigkeit ermittelt werden konnte, da das in ihm e

■ Chlormagnesium, bis circa + 120° C. erhitzt, noch Wasser ■ckhält, andererseits wieder bei einer höheren Temperatur ■lweise zerlegt wird, indem sich Chlor entwickelt, so wurden ■ einige Abdampfungsversuche angestellt, um wenigstens ■roximativ den Gehalt des Wassers an feuerbeständigen Bestand■len zu erfahren. 1000 Grm. Wasser, in gelinder Wärme ver■pft, lieferten 27,40 Grm. dem Ansehen nach trocknen Salz■stand. In einem bedeckten Platintiegel, bis keine Verkniste■ des Kochsalzes mehr zu bemerken war, allmählig und schwach ■elroth geglüht, verlor derselbe noch 0,50 Grm., wonach ■ auf 1000 Gewichtstheile Wasser annähernd 26,90 Grm. ■ Bestandtheile kommen. Schon in dieser geringen Hitze ent■kelte sich aus dem Chlormagnesium Chlor. Ein 2. Versuch, ■ der nämlichen Menge Wasser ausgeführt, gab die Totalmenge ■er fixen Bestandtheile zu 27,20 pr. M. an.

1000 Grm. Wasser wurden gekocht, wobei sich die kohlen■ren Erden u. s. w. abschieden. Scharf getrocknet, betrug ihr ■wicht 0,540 Grm.

1000 Grm. Wasser lieferten daher im Mittel beider Versuche ■ähernd

■050 Grm. feuerbeständige, in Wasser lösliche Salze, und
■,540 - kohlensaure Erden, kohlensaures Eisenoxydul u.s.w.

■,590 Grm. Summa der fixen Bestandtheile.

b) *Bestimmung des Chlors.*

150 Grm. Wasser wurden bis zum Sieden erhitzt, worauf ■ hierbei entstandene Niederschlag abfiltrirt wurde. Das Fil■t versetzte man mit etwas Salpetersäure und hierauf in der ■rme mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Chlorsilber wurde ■rocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. Dasselbe betrug ■60 Grm.

Eine zweite Bestimmung mit der nämlichen Menge Wasser ■ 9,330 Grm. Chlorsilber. Im Mittel gaben daher 150 Grm. ■sser 9,345 Grm. (jod- und bromhaltiges) Chlorsilber. 1000 Ge■chtstheile Wasser enthalten daher 15,367 Grm. Chlor.

c) *Bestimmung des Chlorcalciums.*

150 Grm. Wasser wurden gekocht, der Niederschlag abfiltrirt ■d hierauf mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure zur

Abscheidung des Baryts und Strontians in der Wärme verset
Nachdem sich der Niederschlag schon nach 1 Stunde abgeset
hatte, wurde er filtrirt und das Filtrat hierauf mit oxalsaurem Am
moniak gefällt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag so
gleich filtrirt und nach dem Trocknen durch schwaches Glühe
in kohlensauren Kalk verwandelt. Sein Gewicht betrug 0,855 Grm
Bei dem Auflösen des kohlensauren Kalkes blieben einige sel
braune Flocken zurück, deren Natur wegen ihrer geringen Meng
nicht näher untersucht werden konnte. Obige 0,855 Grm. koh
lensaurer Kalk entsprechen 0,481 Grm. Kalkerde oder 0,345 Grm
Calcium. — 1000 Theile Wasser enthalten daher 2,30 Grm. Ca
cium, welche mit 3,990 Chlor = 6,290 Chlorcalcium bilden.

d) *Bestimmung des Chlormagnesiums.*

Die von der Fällung des Kalkes zurückgebliebene Flüssigk
wurde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak in gelind
Wärme gefällt, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wass
ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Die erhaltene basisc
phosphorsaure Talkerde betrug 0,550 Grm., welche 0,2016 Gr
Talkerde = 0,1235 Grm. Magnesium äquivalent sind. Mit Soda u
Salpeter auf Kohle geschmolzen, reagirte sie nicht auf Mang
1000 Gewichtstheile Wasser enthalten daher 0,823 Magnesiu
welche mit 2,30 Grm. Chlor = 3,123 Chlormagnesium bild

e) *Bestimmung des Chlornatriums und Chlorkaliums zusamm*

Hierzu wurden 500 Grm. gekochtes, von dem Niederschla
abfiltrirtes Wasser verwendet. Man fällte daraus zuerst die Tal
erde durch Barytwasser, hierauf die Kalkerde und den überschü
sigen Baryt durch kohlensaures Ammoniak. Die von dem N
derschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und der Sa
rückstand schwach geglüht. Das Gewicht des erhaltenen Gemeng
von Chlornatrium und Chlorkalium betrug 7,532 Grm. 1000 The
Wasser enthalten hiernach 15,064 Chlornatrium und Chlorkaliu

f) *Bestimmung des Chlorkaliums.*

Das bei dem so eben angeführten Versuche erhaltene (
menge von Chlornatrium und Chlorkalium wurde in Wasser gel
die ganz klare Flüssigkeit mit einem starken Ueberschusse v
Platinchlorid versetzt und in gelinder Wärme verdampft. Zu d

-haltenen Salze fügte man Alkohol und die zur Wiederauflösung
es Chlornatriums nöthige Menge Wasser. Es blieb hierbei
aliumplatinchlorid zurück. Die gelbe Auflösung wurde nach
er Filtration desselben nochmals mit etwas Platinchlorid versetzt,
erdampft und der Rückstand mit Alkohol und Wasser behandelt,
odurch noch ein wenig von dem Platindoppelsalze erhalten
urde. Die gesammte erhaltene Menge desselben betrug nach
harfem Trocknen 0,295 Grm. Diese entsprechen 0,090 Chlor-
lium. 1000 Gewichtstheile Wasser enthalten daher 0,1138 Kali
= 0,180 Chlorkalium.

g) *Bestimmung des Chlornatriums.*

In e) hatte sich ergeben, dass 1000 Gewichtstheile des Was-
ers = 15,064 Theile Chlornatrium und Chlorkalium enthalten.
Wird hiervon die in f) gefundene Menge Chlorkalium = 0,180
Abzug gebracht, so bleiben für Chlornatrium = 14,884 auf
000 Gewichtstheile Wasser.

h) *Bestimmung des Chlorstrontiums und Chlorbaryums.*

4050 Grm. Wasser wurden gekocht, von dem Niederschlage
ltrirt, mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert, mit vielem de-
illirten Wasser verdünnt und durch schwache Schwefelsäure ge-
illt. Nachdem sich der pulverförmige Niederschlag abgelagert
atte, wurde die Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag auf ein
leines Filter gebracht und stark ausgesüsst. Nach scharfem
rocknen betrug sein Gewicht 0,333 Grm. Dieses Gemenge von
chwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Baryt wurde mit
er 3fachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons in einem Pla-
intiegel gebrannt und die gebrannte Masse in Wasser aufgeweicht.
er ausgelaugte unlösliche Rückstand auf dem Filter wurde in
hlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung durch Abdampfen neu-
ral gemacht und dann mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt.
achdem sich der weisse krystallinische Niederschlag abgelagert
atte und sich auf erneuerten Zusatz dieses Fällungsmittels nach
ängerem Stehen der Flüssigkeit kein Niederschlag mehr erzeugte,
urde das Kieselfluorbaryum auf ein zuvor gewogenes Filter ge-
racht und scharf getrocknet. Sein Gewicht betrug 0,520 Grm.
iese entsprechen 0,095 Grm. Baryt oder 0,129 Chlorbaryum.
em Filtrate von dem Kieselfluorbaryum wurde Schwefelsäure

zugefügt und dasselbe sodann zur Trockniss verraucht, der Rückstand geglüht und gewogen. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Strontians betrug 0,188 Grm. Er wurde mit kohlensaurem Natron gebrannt und der unlösliche Rückstand, nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Diese Auflösung wurde weder durch Kieselfluorwasserstoffsäure, noch eine Lösung von schwefelsaurem Strontian in Wasser gefällt, bildete, zur Trockniss verdampft, ein zerfliessliches Salz und färbte die äussere Löthrohrflamme *roth.* Obige 0,188 Grm. schwefelsaurer Strontian sind 0,1624 Grm. Chlorstrontium äquivalent. 1000 Theile Wasser enthalten daher 0,0310 Chlorbaryum und 0,0400 Chlorstrontium.

i) *Vergleichung des durch directe Versuche gefundenen Chlors mit dem in den Chlormetallen enthaltenen.*

Nach b) gaben 1000 Theile Wasser 15,367 Chlor.

Nach c) sind enthalten in	6,290	Chlorcalcium	3,9900	Chlor.
- d) - - -	3,123	Chlormagnesium	2,3000	-
- f) - - -	0,180	Chlorkalium	0,0854	-
- g) - - -	14,884	Chlornatrium	8,9815	-
- h) - - -	0,031	Chlorbaryum	0,0105	-
- h) - - -	0,040	Chlorstrontium	0,0179	-
			15,3853	Chlor.

k) *Analyse des bei dem Kochen des Wassers entstehenden Niederschlages.*

1) 0,324 Grm. dieses Niederschlages, entsprechend 600 Grammen des Wassers, wurden in verdünnter Salpetersäure in einem Platintiegel aufgelöst, wobei derselbe mit einem Uhrglase bedeckt gehalten wurde. Es war bei dem Eintrocknen der Auflösung kein Angriff des Glases zu bemerken. Die trockene Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, wobei ein geringer Rückstand blieb, welcher nach dem Glühen 0,010 Grm. wog und in Kieselsäure bestand.

2) Die gelbe Auflösung wurde, nachdem sie, mit Schwefelsäure geprüft, kaum merklich getrübt worden war, mit kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag unter Abhaltung der Luft filtrirt und geglüht. Sein Gewicht betrug 0,081 Grm.

Er wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse von Kalilauge gekocht. Diese Flüssigkeit, mit Salpetersäure neutralisirt und durch Ammoniak gefällt, lieferte 0,008 Grm. Thonerde, welche, mit Kalium unter Quecksilber in einem Kölbchen geglüht, eine Masse lieferten, die, mit Wasser benetzt, kein Phosphorwasserstoffgas entwickelte. Das zurückgebliebene Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aus der mit Ammoniak abgestumpften Auflösung durch Schwefelammonium gefällt.

3) Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde erwärmt, der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt und hierauf mit Chlorcalciumlösung und Ammoniak in einem Fläschchen versetzt, welches sodann verschlossen wurde. Nach einiger Zeit hatten sich weisse Flocken von basisch-phosphorsaurer Kalkerde abgesetzt, deren Gewicht nach dem Glühen 0,018 Grm. betrug. Diese entsprechen 0,008 Grm. Phosphorsäure.

4) Das Schwefeleisen wurde in Königswasser gelöst und aus der Auflösung nach der Neutralisation mit Ammoniak durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Nach dem Glühen des Niederschlages betrug sein Gewicht 0,062 Grm., welche 0,0908 Grm. kohlensauren Eisenoxyduls äquivalent sind.

5) Die von dem bernsteinsauren Eisenoxyde zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Chlorwasser versetzt, wodurch sich nach einiger Zeit einige braune Flocken von Manganoxydhydrat absetzten, welche geglüht 0,002 Grm. Manganoxyduloxyd gaben. Die hiervon zurückgebliebene Flüssigkeit verdampft und der Rückstand geglüht und mit Wasser ausgezogen, lieferte nur eine Spur manganhaltiger phosphorsaurer Kalkerde.

6) Die Flüssigkeit von 1), woraus das Eisenoxyd durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen worden war, wurde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag gab nach dem Glühen 0,230 Grm. kohlensauren Kalk, bei dessen Behandlung mit schwacher Essigsäure etwas Manganoxyd zurückblieb, das geglüht 0,003 Grm. Manganoxydul gab. Die gesammte Menge des Manganoxyduloxyds ist daher 0,005 Grm., welche 0,0046 Grm. Manganoxydul = 0,0074 Grm. kohlensauren Manganoxyduls entsprechen. Für kohlensauren Kalk kommen 0,227 Grm. in Rech-

nung. Nimmt man an, dass die oben erhaltenen 0,008 Grm. Phosphorsäure in dem Wasser mit Kalkerde zu neutraler phosphorsaurer Kalkerde verbunden sind, welche in der freien Kohlensäure des Wassers aufgelöst ist, so sind sie mit 0,0064 Grm. Kalkerde aus oben erhaltenen 0,227 Grm. kohlensaurer Kalkerde zu vereinigen und bilden damit 0,0144 Grm. neutralen phosphorsauren Kalk. Es bleiben daher für kohlensauren Kalk 0,2156 Grm.

7) Das von dem oxalsauren Kalke zurückgebliebene Filtrat wurde mit basisch-phosphorsaurem Ammoniak versetzt und eingedampft. Der Rückstand löste sich beinahe vollständig auf und man bemerkte nur Spuren von phosphorsaurer Talkerde, welche die Salzlösung trübten, deren Gewicht indessen nicht bestimmt werden konnte.

Obige 0,324 Grm. unlösliche Erden, durch Kochen des Wassers erhalten, lieferten daher:

	0,2156	Grm.	(6) kohlensauren Kalk,
	0,0908	-	(4) kohlensaures Eisenoxydul,
	0,0074	-	(6) kohlensaures Manganoxydul,
	0,0144	-	(6) neutrale phosphorsaure Kalkerde,
	0,0080	-	(2) Thonerde,
	0,0100	-	(1) Kieselsäure,
			Spur Talkerde.
Summa	0,3462.		

Auf 1000 Theile Wasser berechnet, betragen diese Mengen:

	0,359	kohlensauren Kalk,
	0,151	kohlensaures Eisenoxydul,
	0,012	kohlensaures Manganoxydul,
	0,024	neutrale phosphorsaure Kalkerde,
	0,013	Thonerde,
	0,017	Kieselsäure,
		Spur Talkerde.
Summa	0,576.	

Die kleine Menge freier Kohlensäure wurde aus dem Wasser durch Kochen entwickelt, über Quecksilber aufgefangen und dem

Volumen nach bestimmt. 100 Volumina Wasser gaben 4,12 Volumina Kohlensäure bei + 15° C.

C. *Zusammenstellung.*

1000 Gewichtstheile des salzhaltigen Wassers aus dem Bohrloche der Zwickauer Steinkohlengewerkschaft im dortigen Steinkohlengebirge enthalten daher:

) *in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:*

Chlornatrium (Kochsalz)	14,884	Gewichtstheile.
Chlorcalcium	6,290	—
Chlormagnesium	3,123	—
Chlorkalium	0,180	—
Chlorstrontium	0,040	—
Chlorbaryum	0,031	—
kohlensaure Kalkerde	0,359	—
kohlensaures Eisenoxydul	0,151	—
kohlensaures Manganoxydul	0,012	—
neutrale phosphorsaure Kalkerde	0,024	—
Kieselsäure	0,017	—
Thonerde	0,013	—
kohlensaure Talkerde	Spur.	

) *in unwägbarer Menge vorhandene:*

Brom- } Natrium oder
Jod- } Magnesium,
organische Materie.

Summa der fixen Bestandtheile 25,124 Gewichtstheile.

Freie Kohlensäure:

100 Volumtheile Wasser entwickeln beim Kochen 4,12 Volumtheile Kohlensäure.

In einem Pfunde = 16 Unzen = 7680 Gran sind folgende Mengen fixer Bestandtheile enthalten:

Chlornatrium	114,309 Gran.
Chlorcalcium	48,307 -
Chlormagnesium	23,985 -
Chlorkalium	1,382 -
Chlorstrontium	0,307 -
Chlorbaryum	0,238 -
kohlensaure Kalkerde	2,757 -
kohlensaures Eisenoxydul	1,159 -
kohlensaures Manganoxydul	0,092 -
neutrale phosphorsaure Kalkerde	0,184 -
Kieselsäure	0,130 -
Thonerde	0,100 -
kohlensaure Talkerde	Spur
Summa	192,950 Gran.

Die Zusammensetzung des untersuchten Mineralwassers bietet in chemischer Beziehung folgende interessante Momente dar:

1) Enthält dasselbe ein Haloïdsalz, Chlorbaryum, in seiner Mischung, welches, so weit mir bekannt, bis jetzt noch nie als Bestandtheil von Salzsoolen, Mineral- und anderen natürlichen Wässern beobachtet worden ist.

2) Enthält es *Chlorstrontium*, das Haloïdsalz einer Basis, die nur in Verbindung mit Kohlensäure, aber nicht als Chlorverbindung bis jetzt in Wässern angetroffen wurde.

3) Ist in seiner Mischung neben Brom auch Jod, welche beide Elemente gemeinschaftlich mit einander in Salzsoolen nicht häufig angetroffen worden sind.

4) Bestehen die fixen Bestandtheile dieses Wassers, abgesehen von den in freier Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Erden u. s. w., blos aus Chlorverbindungen, ohne die geringste Spur von Gips, Glaubersalz und andern schwefelsauren Salzen.

Die Analogie in den Hauptbestandtheilen dieses Wassers, Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorcalcium, mit denen der Salzsoolen macht es einerseits wahrscheinlich, dass dasselbe auf analoge Weise wie diese gebildet ist, nämlich durch Auslaugung von Steinsalzlagern oder damit durchdrungenen Gebirgsarten. Diese Ansicht wird auch durch den Gehalt des untersuchten Wassers an Kohlensäure, kohlensauren Erden, Eisenoxydul u. s. w.

unterstützt, welche gewöhnliche Bestandtheile der Salzquellen und des Steinsalzes sind.

Andrerseits steht indessen dieser Annahme die bisherige Erfahrung entgegen, dass wirkliche, durch Auslaugung von Steinsalzlagern entstandene Salzquellen im Steinkohlengebirge nicht angetroffen werden, meistens mehr oder weniger viel schwefelsaure Salze enthalten, aber niemals Chlorverbindungen von Baryt und Strontian.

Ob das untersuchte Wasser daher primitiver Bildung sei oder analoger Entstehung wie die Salzquellen, ist bis jetzt noch unentschieden; indessen dürfte man durch weitere Niedersinkung des Bohrloches und der damit verbundenen Untersuchung der Gebirgsarten, so wie durch wiederholte quantitative Analysen des fraglichen Wassers zu bestimmteren Resultaten gelangen.

Freiberg, im Mai 1845.

XXXIX.

Ueber das Vorkommen des Asphalts und dessen Zusammensetzung auf der Insel Brazza und einigen andern Puncten Dalmatiens.

Vom

Prof. *C. Kersten* in Freiberg.

Auf der Spalatro gegenüber liegenden Insel Brazza befinden sich, ungefähr 20 Minuten vom Meere, in einem gelblich-weissen jüngeren Jurakalksteine, parallel mit den Schichten desselben, mehrere 10—12 Fuss mächtige Lager von einem mit Asphalt (Bergtheer, Bitumen) durchdrungenen Gesteine, welches gewöhnlich Asphaltstein genannt wird.

Diese Lager wurden im Jahre 1839 aufgefunden und werden seit mehreren Jahren von der adriatischen Steinkohlengewerkschaft abgebaut. Sie sind 2—300 Klafter lang und breit aufgeschlossen und die Gewinnung des Asphaltsteines findet steinbruchartig mittelst Bohrens und Schiessens statt. Aus diesem sogenannten Asphaltsteine wird theils an Ort und Stelle reiner Asphalt durch Erhitzen desselben in Oefen (gewissermaassen

durch Aussaigern) gewonnen, theils wird derselbe nach Vene
verschifft und dort auf Pochwerken zu einem sandförmigen Pulv
verpocht und durch Zusammenschmelzen desselben in eisern
Kesseln mit 10 Proc. und darüber reinem ausgeschmolzenem As-
phalt zu *Asphaltmastix* oder *Asphaltcement* zur Anfertigung v
Trottoirs, Strassenpflaster und zu Wasserbauten verarbeitet.

Niederlagen dieses Dalmatiner Asphaltmastixes befinden si
in den grösseren Seestädten Italiens, auch in Hamburg, Brem
Berlin, Dresden u. s. w.

1) *Asphaltstein von Brazza.*

Der Asphaltstein oder das mit Asphalt oder Bergtheer durc
drungene Lagergestein ist von brauner Farbe, auf dem frisch
Bruche wenig glänzend und zeigt sehr viel kleine Poren, welc
theils mit zarten, bräunlichen rhomboëdrischen Krystallen, th
mit reinem Asphalt angefüllt sind, wodurch das Gestein öfters e
geflecktes Ansehen erhält. Es giebt einen starken Geruch na
Petroleum oder Naphta aus, ist von der Härte des Kalkstein
lässt sich pulvern, allein das gelblich-graue Pulver bäckt leic
zusammen.

Bei geringer Erhitzung erweicht das gepulverte Gestein z
einer zusammenhängenden teigartigen Masse, ohne Wasser aus
geben; bei stärkerem Erhitzen entbinden sich Dämpfe von Petro
leum. In offenen Gefässen geglüht, verbrennt der Asphalt a
dem Gesteine mit gelber, stark russender Flamme und mit Ve
breitung eines bituminösen Geruches; es bleibt eine bedeuten
Menge eines schneeweissen, erdigen leichten Pulvers zurück.

Absoluter Alkohol äussert auf das feingepulverte Fossil n
eine unbedeutende Einwirkung. Er hinterlässt nach dem Ve
dampfen eine Spur eines bräunlichen Harzes. Aether wirkt kr
tiger darauf ein und nimmt eine bräunliche Farbe an. Diese A
lösung lässt nach der Verflüchtigung des Aethers ein braun
Harz zurück. Rectificirtes Terpentinöl zieht aus dem gepulvert
Asphaltsteine alles Bitumen leicht und vollständig aus und bild
damit eine dunkelbraune Auflösung, welche verdampft ei
schwarze, glänzende, im Bruche muschelige, ziemlich feste u
spröde Masse zurücklässt. Durch die Behandlung mit Terpentin
verliert der Asphaltstein seine braune Farbe gänzlich und e
scheint dann schmuzig-weiss und sehr porös. In den zahlreich

Poren bemerkt man mittelst der Loupe kleine weisse, rhomboëdrische Krystalle.

Chlorwasserstoffsäure löst das Mineral, welchem durch Terpentinöl sein Bitumengehalt entzogen worden ist, mit Aufbrausen auf, ohne einen Rückstand von Thon oder Quarzsand. Die blassgelbe Auflösung enthält Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul. In der sauren Auflösung des Minerals in Salpetersäure bewirkt salpetersaures Silber einen geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Wird der gepulverte Asphaltstein mit Wasser ausgelaugt und das Wasser sodann verdampft, so bleibt ein wenig einer weissen Salzmasse zurück, welche wesentlich aus Chlornatrium mit Spuren von Chlorcalcium und Chlormagnesium besteht. Diese, dem Asphaltstein beigemengten Salze dürften ihm wohl von dem nahen Meere zugeführt worden sein. Der mit Wasser einige Male ausgelaugte Asphaltstein wurde nach dem Calciniren mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit mehrere Tage der Luft ausgesetzt, dann noch mit ein wenig oxalsaurem Ammoniak der Rest der aufgelösten Kalkerde gefällt, filtrirt und hierauf eingedampft; so erhält man einen geringen Rückstand, der, im Platintiegel geglüht, ein wenig einer Salzmasse liefert, welche die äussere Löthrohrflamme gelb färbt und deren Auflösung in Wasser durch salpetersaures Silber und Platinchlorid gefällt wird. Hieraus folgt, dass das Mineral Spuren von Chlornatrium und Chlorkalium im gebundenen Zustande enthält, wie manche Kalksteine jüngerer Formation.

Die Menge des Bitumens in diesem Gesteine wurde durch die Bleimenge zu bestimmen gesucht, welche dasselbe bei dem Zusammenschmelzen mit Bleioxyd reducirt, da man die Bleimenge, die reines Bitumen reducirt, aus der Zusammensetzung des letzteren leicht berechnen kann. Dieses Verfahren, das französische Chemiker zur Bitumenbestimmung bituminöser Gesteine aus der Auvergne (*Ann. des Mines*, *Tom. XVIII.* 1840. *p.* 715) angewandt haben, fand ich bei diesem asphalthaltigen Gesteine ganz unzuverlässig, indem stets eine zu geringe Menge von Blei erhalten wurde, weil sich mehr oder weniger Asphaltén vor dem Glühen des Bleioxyds zersetzte. Die Asphaltbestimmung geschah daher einfach folgendermaassen:

Eine gewogene Menge des gepulverten asphalthaltigen steines wurde in einer Platinschale so lange an der Luft geg bis aller Asphalt und die sich abscheidende Kohle verbrannt Der erdige weisse Rückstand wurde hierauf mit kohlensa Ammoniak versetzt, schwach geglüht und dann gewogen. Gewichtsdifferenz gab den Gehalt an Asphalt.

Zur Controle wurde eine abgewogene Menge des Gest in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, der sich hier schwarzen Flocken abscheidende, auf der Auflösung schwimı Asphalt nochmals mit stärkerer Säure digerirt und hiera lange in gelinder Wärme getrocknet, bis alles ihm adhäri Wasser entfernt war. Die Auflösung wurde mit ein weni petersäure erwärmt, das Eisenoxyd durch kaustisches Amn und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt, dann Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die zurück bene Flüssigkeit wurde eingedampft und der Salzrückstan sichtig in einer geräumigen Platinschale stark geglüht. I haltene Talkerde wurde mit Wasser ausgekocht, die wäs Auflösung verdampft und das erhaltene Gemenge von Ch trium und Chlorkalium nach dem Schmelzen gewogen.

100 Theile des asphalthaltigen Gesteines lieferten:

7,12	Asphalt (Asphaltén und Petrolén),
58,10	kohlensauren Kalk,
32,58	kohlensaure Talkerde,
1,10	kohlensaures Eisenoxydul,
0,97	Chlornatrium und Chlorkalium
99,87	Summa.

Die mit Asphalt durchdrungene Lagermasse im jüngere kalkstein auf der Insel Brazza ist demnach nicht Kalkstein, man sie gehalten hat, sondern Dolomit, aus 3 Atomen kohl rem Kalk gegen 2 Atome kohlensaure Talkerde ($3\,\dot{C}a\,\ddot{C} + 2$ bestehend. Aehnlich manchen jüngeren Kalksteinen entl kleine Mengen alkalischer Chlormetalle.

Dieses Vorkommen von Asphalt im Dolomit dürfte neu denn an den übrigen bekannten Puncten, wo Asphalt als I dringungsmasse anderer Gesteine in solcher Menge vork dass diese Gegenstand der technischen Gewinnung des As werden, findet er sich, nach Karmarsch u. A., entweder ge

kohlensaurem Kalk, wie zu Seyssel im Dep. de l'Ain, zu Val Fravers in Neuschatel, zu Puy de la Bourerie in der Auvergne, obsann, oder mit Quarzsand, wie zu Bastennes.

2) *Reiner Asphalt.*

Der auf Brazza aus dem asphalthaltigen Dolomit auf die anührte Weise ausgesaigerte Asphalt ist anfänglich flüssig wie ser, wird nach dem Erkalten starr und ähnelt dann sehr im ssern dem bekannten Erdpech von Vergoroz in Dalmatien und Bastennes. Er weicht indessen in seinem chemischen Veren etwas von den Angaben Boussingault's über den Aslt ab.

Er ist pechschwarz, glänzend auf dem Bruche, in der Kälte de, bei 35° bildsam, bei 90° schmelzbar und leicht und volldig in Terpentinöl löslich. Er entzündet sich leicht, brennt starker russender, gelber Flamme, ohne den geringsten erdi- Rückstand zu hinterlassen. Bei der Destillation mit Wasser t er 5,0 Proc. eines blassgelben flüchtigen Oeles ab, welches Geruch und die Eigenschaften des Steinöles besitzt und 95,0 c. eines schwarzen glänzenden, dem Peche ähnlichen spröden halts. Der von dem flüchtigen Oele getrennte Asphalt wird absolutem Alkohol nur äusserst wenig angegriffen. Dieser erlässt nach dem Verdampfen 1 Proc. eines bräunlichen Har-

Wird der von der Behandlung des Asphalts mit absolutem hol zurückgebliebene Rückstand mit Aether wiederholt dige- so färbt sich dieser braun und lässt nach dem Verdunsten Proc. von dem ursprünglichen Gewichte des Asphalts eines hsichtigen braunen Harzes zurück. (Aus dem in Alkohol t löslichen Antheile von Asphalt zieht Aether nach Boussinlt eine viel grössere Menge braunen Harzes, nämlich 70 Proc.) — Der in Aether unlösliche Antheil ist schwarz, glänzend leicht in Terpentinöl löslich. — Der auf Brazza dargestellte halt wurde daher zusammengesetzt gefunden aus:

5,0 flüchtigem Oele (Petrolén),
20,0 eines braunen, in Aether löslichen Harzes,
74,0 in Alkohol und Aether unlöslichem Bitumen (Asphaltén),
1,0 gelbem, in Alkohol löslichem Harz.
100,0.

3) *Asphaltstein von Morovwizza bei Sebenico.*

Das Asphaltvorkommen in Morovwizza ist von dem auf
Insel Brazza verschieden. Während dort der Asphalt oder
Erdpech innig gemengt mit Dolomit vorkommt, findet er sich
in mehr oder weniger grossen Anhäufungen auf den Kluftflä
eines dichten, zum Theil zelligen gelblichen Jurakalksteins,
öfters ist letzterer auch schnurenweise damit durchzogen.
Kalkstein selbst ist aber nie von Asphalt durchdrungen. We
dieser ungleichförmigen Vertheilung des Asphalts in dem Kalkst
ist es schwierig, den Durchschnittsgehalt desselben an Asph
ermitteln. Annähernd mag derselbe 10 — 15 Proc. dem Gew
nach betragen. Dieser Asphalt hat ganz die nämlichen äuss
Eigenschaften und zeigt dasselbe chemische Verhalten wie der
dem Dolomit von Brazza ausgezogene Asphalt und scheint d
Sublimation aus dem Kalksteine abgeschieden worden zu sein.
wird durch Destillation mit Wasser ebenfalls in 5 Proc. Petrol
und 95 Proc. eines Gemenges von Harz und Bitumen zerlegt,
theilweise in Alkohol und Aether auflöslich ist. Auch in T
pentinöl löst sich der natürliche Asphalt von Morovwizza v
ständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, zu einer dic
braunen Flüssigkeit auf.

Der Jurakalkstein, in und mit dem dieser Asphalt vorko
besitzt nachstehende chemische Zusammensetzung:

95,14 kohlensaure Kalkerde,
4,10 kohlensaure Talkerde,
0,76 kohlensaures Eisenoxydul.
100,00.

Chlorüre von Natrium und Kalium konnten in diesem K
steine weder durch Auslaugen mit Wasser, noch in seiner A
sung in Säuren nachgewiesen werden.

Wegen des ungleichförmigen Vorkommens dieses Asph
und der bedeutenden Transportkosten des asphalthaltigen K
steins bis zum Meere findet gegenwärtig in Morovwizza ke
Asphaltgewinnung statt.

4) *Asphaltstein von Porto Mandolo bei Trau.*

Im Jahre 1843 wurden zu Porto Mandolo im jüngeren Ju
kalksteine, nahe am Meere, Lager von Asphaltstein unter d

lichen Verhältnissen wie auf der Insel Brazza aufgefunden, welche gegenwärtig abgebaut werden. Der Asphaltstein ist, wie der von Brazza, ein mit Asphalt imprägnirter Dolomit, indessen weicher als jener. Er wird nicht zur Darstellung des reinen Bitumens, sondern nur zur Anfertigung des Asphaltmastixes benutzt.

XL.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Arten von südamerikanischem Guano, nebst der Beschreibung einer neuen Methode, Ammoniak zu bestimmen, so wie Kalk und Magnesia, wenn sie an Phosphorsäure gebunden sind, zu trennen.

Von

J. Denham Smith.

(*Philosoph. Magaz. Journ. of Sc. III. Series. No.* 171. *Febr.* 1845.)

Die untersuchten Proben des Guano waren direct von der Schiffsladung erhalten und mithin in unverfälschtem Zustande. Dieser südamerikanische Guano, so wie er eingeführt ist, stellt sich in drei verschiedenen Zuständen dar, welche häufig in einem und demselben Sacke vermischt sind. Grösstentheils besteht er aus einer feuchten pulvrigen Substanz, welche verschieden braune Farben besitzt, mit Klumpen von hellerer Farbe als das Pulver untermischt. Einige derselben sind weich, leicht mit den Fingern zu zerreiben, sie zeigen auf dem Bruche häufig seidenartige Krystalle; andere sind viel härter, schmuzig weiss und durch und durch von gleichartigem Gefüge.

Die zweite Varietät kommt in grossen Concretionen vor, die auf dem Bruche sehr verschiedenes Ansehen haben. Häufig scheinen sie nur die erste Art in zusammenhängendem statt pulverförmigem Zustande zu sein, und anderer Zeit erscheint sie als ein regelmässig geschichteter Absatz von verschiedenen Schattirungen.

Die dritte Art Guano kommt in unregelmässig geformten Stücken vor, die im Vergleich zu den vorigen beiden viel gewichtiger sind und von den Arbeitern „*Stones*“ genannt werden. Auf

dem Bruche zeigt diese Art eine krystallinische Structur, wie
geschmolzenes krystallinisches Salz; es scheint, dass sie e
grossen Theil des eingeführten Guano's ausmacht, denn ich
in der Niederlage, wo ich meine Proben bekam, dass mind
hundert Tonnen von diesem Guano für die Consumtion abge
seien. Um in der Folge diese drei Arten unterscheiden zu k
nen, will ich diesen „*salzigen Guano*", die zweite Art dage
„*concreten Guano*" nennen.

Nach einer vorläufigen qualitativen Prüfung dieses Düng
mittels kam ich auf ein anderes vortheilhafteres und gen
Verfahren der Bestimmung des Ammoniaks als bei Anwendung
Salzsäure zur Condensation desselben und nachheriger F
mit Platinlösung, welches zugleich weniger kostspielig und
sam ist. Dieses Verfahren besteht darin, das Ammoniak
aus der Menge des erhaltenen kohlensauren Baryts zu bere
Ich ziehe ein Barytsalz allen übrigen Substanzen, die ne
kohlensaure Salze bilden, vor; man berechnet aus dem h
Atomgewichte des Baryts, was die Genauigkeit den entspre
den Ammoniakgehalt auszudrücken bedingt; zugleich hat
Baryt die Eigenschaft, Kohlensäure erkenntlich zu machen,
ganz besonders hohem Grade und ist in dieser Hinsicht
Kalksalzen und dem Kalkwasser vorzuziehen.

Der Umstand, welcher hierbei am leichtesten Fehler zu
dingen schien, war der, dass das kohlensaure Ammoniak
wohl als ein wirklich neutrales Salz zu erhalten sein möchte
ein basisches kohlensaures Salz die Resultate fehlerhaft mac
könnte, seitdem deren Existenz nach Rose's Arbeit hie
hinlänglich bekannt ist. Versuche zeigten, dass die neutralen
lensauren Salze des Natrons und des Kali's, mit der Lösung e
Ammoniaksalzes destillirt, ein basisch-kohlensaures Amm
übergehen lassen, welches, nachdem es mit einem Barytsalz
lange versetzt war, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, alkal
reagirte und beim Einleiten von kohlensaurem Gase in die fil
Flüssigkeit von Neuem getrübt wurde. Die zweifach-kohle
ren Verbindungen mit Kali und Natron genügten zwar bei ge
gen Mengen von Ammoniak; war aber eine grosse Menge
flüchtigen Alkali's in einer Flüssigkeit, die der Destillation un
worfen wurde, so enthielt die übergegangene Flüssigkeit b
sches Salz wie bei Anwendung der einfach-kohlensauren Ver

dungen. Es blieb nur noch übrig, zu prüfen, ob die sauren kohlensauren Verbindungen des Ammoniaks genaue Resultate liefern würden. Um diesen Punct zu erledigen, wurden 59 Grm. aus der Mitte eines Kuchens herausgenommen und in kaltem Wasser aufgelöst. Der durch salpetersauren Baryt erhaltene Niederschlag wurde, so wie er erhalten, in der Flüssigkeit in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt; derselbe wurde nach 24 Stunden gesammelt, getrocknet und gewogen. Er betrug 98,07 Grm. und giebt mithin einen Ueberschuss von 0,012 bei der Berechnung des Ammoniaks, offenbar Fehler des Experiments und unwesentlich. Die Flüssigkeit entwickelte beim Erwärmen eine geringe Menge kohlensaures Gas, setzte aber keinen kohlensauren Baryt mehr ab. Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dass sowohl die basischen als die sauren kohlensauren Verbindungen des Ammoniaks Barytsalze ihrer Basis äquivalent fällen, unterwarf ich 54 Grm. Salmiak mit einem Ueberschuss des gewöhnlichen kohlensauren Natrons der Destillation, bis die Hälfte der angewandten Flüssigkeit in die Vorlage, welche destillirtes Wasser enthielt, übergegangen war. Lange zuvor wurde ein durch die Tubulatur der Retorte eingeführtes Curcumapapier nicht mehr geröthet; der Inhalt der Vorlage, ein basisches Ammoniaksalz, wurde mit salpetersaurem Baryt gefällt, hierauf so lange ein Strom von kohlensaurem Gase eingeleitet, bis Lakmuspapier Reaction zeigte und der Niederschlag sandig wurde. Nach eintägigem Aussetzen an die Luft gab der getrocknete Niederschlag 97,63 Grm. an kohlensaurem Baryt. Wie im vorhergehenden Falle gab die filtrirte Flüssigkeit beim gelinden Erhitzen nur etwas Kohlensäure und keinen Niederschlag mehr. Ich habe nun die Bestimmung des Ammoniaks bei den folgenden Analysen auf diese Weise ausgeführt, indem ich sie als genauer und weniger kostspielig als die Methode der Bestimmung mit Platinchlorid vorziehe.

Der Vorgang, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde zu trennen, beruht darauf, dass die oxalsaure Talkerde in sehr verdünnter Essigsäure leicht löslich ist, während oxalsaurer Kalk darin unlöslich ist. Ist demnach eine Lösung der beiden phosphorsauren Salze in Salzsäure mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, bis der gelatinöse Niederschlag von den beiden phosphorsauren Erden entstanden ist, und hierauf Essigsäure so lange zugesetzt, dass der Niederschlag wiederum ver-

schwunden und die Flüssigkeit für den Geschmack nur sehr we
sauer ist, dagegen Lakmuspapier röthet, so fällt oxalsaures Am
moniak den Kalk vollständig, während aus der abfiltrirten Flü
sigkeit nach gehörigem Eindampfen, nach Zusatz von phosph
saurem Natron, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sich fäll
lässt, welche keinen Kalk enthält. Ich will diese Methode ni
als absolut scharf angeben, zumal wenn Essigsäure in grösser
Ueberschusse vorhanden, aber der in Lösung gebliebene Kal
beträgt so wenig, dass er vernachlässigt werden kann. Ist m
zugleich oxalsaurer Kalk und die beiden phosphorsauren Salze i
einer Lösung enthalten, so muss die Methode etwas abgeänd
werden, wie ich diess bei den Analysen des Guano anführ
werde.

Ich will vorher den Gang der Analysen beschreiben, ind
eine jede derselben in 3 Abtheilungen zerfällt.

Zuerst wurden die Guanoproben mit kaltem Wasser, da
mit heissem Wasser behandelt, die dritte Abtheilung bezieht si
auf den nach beiden Operationen ungelösten Rückstand. Ich fi
diese Eintheilung sehr vortheilhaft, weil sich so die Bestandthe
der einzelnen Lösungen weniger complicirt darstellen und ei
bessere Idee der Art und Weise geben, wie sich die Bestandthe
des Guano zu den Wurzeln der Pflanzen verhalten, welchen d
Guano als Dünger geboten wird. Bei der Anwendung der Säur
und Basen zu Verbindungen, wie ich es in den Resultaten d
Analysen gethan habe, habe ich so verfahren, dass ich in ei
gen Fällen die sich entsprechenden Quantitäten derselben gel
liess, und andererseits so, dass ich mir durch Krystallisation d
heissen und kalten Lösungen oxalsaures Ammoniak, oxalsau
Natron, Salmiak, Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsau
Kali und Natron, harnsaures Ammoniak und freie Harnsäure a
den verschiedenen Guanoproben verschaffte, und endlich fand i
mittelst des Mikroskops Krystalle von salzsauren und schwefels
ren Verbindungen des Natrons und Kali's in dem Guano.

Was den phosphorsauren Kalk anbetrifft, zugelassen, da
derselbe im Guano Probe No. 6 existirt, und eben so in No.
so möchte ich annehmen, dass er als neutrales Salz darin vorha
den sei, und wenn ich annehme, dass er als Knochenerde vo
komme, so differirt die Summe der Resultate zu sehr von der a
gewandten Menge, während unter Voraussetzung des neutrale

Salzes der Verlust sehr gering ist und als gewöhnlicher Fehler der Analyse betrachtet werden kann. Die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes und der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde in dem heissen Auszuge muss auf die jetzt hinlänglich bestätigte Löslichkeit dieser Salze in Wasser, welches organische Materie enthält, zurückgeführt werden; auch reagirten diese Lösungen immer etwas sauer auf Lakmuspapier.

Ich wurde ferner darauf geführt, eine flüchtige organische Säure im Guano zu vermuthen, konnte sie indessen nicht daraus darstellen und mich nicht davon überzeugen.

Die zur Analyse angewandten Mengen waren bei jeder Analyse 300—500 Grm. und die Resultate wurden auf 1000 Theile berechnet, um die Procentgehalte schätzen und leichter vergleichen zu können.

Der Wassergehalt wurde durch den Gewichtsverlust beim Trocknen bestimmt, wobei der ganze Verlust als Wasser und Ammoniak angenommen und letzteres in Rechnung gebracht wurde. Eine gegebene Menge vom Guano wurde zuerst mit kaltem destillirtem Wasser behandelt, die Lösung vom Absatze abfiltrirt, dieser auf einem Filter so lange gewaschen, bis Kalksalze und Barytsalze keinen Niederschlag mehr bewirkten. Der unlösliche Rückstand wurde bei 212° getrocknet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein genaues und bestimmtes Maass verdünnt; sie war frisch bereitet neutral oder wenig sauer, nie alkalisch, wurde es indessen, wenn sie einige Zeit in verschlossenen Flaschen aufbewahrt war.

Diese Lösung wurde nun in Theilen zur Prüfung angewandt und gab gegen die geeigneten Reagentien die folgenden Körper zu erkennen: Chlor, Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Ammoniak, welches durch Destillation, wie oben beschrieben, als kohlensaures erhalten wurde.

Waren Kali und Natron zugleich vorhanden, so wurden diese mit Hülfe der bekannten Gleichungen indirect bestimmt, nachdem dieselben in schwefelsaure Salze verwandelt und die Schwefelsäure mit Baryt gefällt wurde. War dagegen nur eins der beiden Alkalien vorhanden, so wurde dasselbe als schwefelsaures Salz bestimmt. Es wurde ferner ein Theil der Lösung zur Trockne

abgedampft und gewogen, um die Menge der festen Bestandt
bestimmen zu können. Dieser Rückstand wurde dann ge
und wiederum gewogen. Der Verlust, nach Abzug des Geh
an Ammoniaksalzen, wurde für organische Materie genom
Der geglühte Rückstand wurde mit Silber gefällt und aus
Niederschlage das phosphorsaure Silber mit Salpetersäure a
zogen; dessen Gewicht, von dem des ganzen Silberniederschl
abgezogen, gab die Menge an Chlor und Phosphorsäure, d
der Flüssigkeit enthalten waren.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde dan
heissem Wasser behandelt und zu dem Ende mit grossen Me
Wasser wiederholt gekocht, darauf vom Rückstand durch ge
ges Auswaschen desselben getrennt und dieser bei 212° get
net und gewogen. Die Flüssigkeiten wurden bis zur Trockn
gedampft und der Rückstand ebenfalls gewogen, hierauf mit k
Wasser gewaschen, der Rückstand getrennt, die Flüssigkei
derum zur Trockne verdampft und die getrocknete Masse gew
dann geglüht und durch den Verlust die verbrannte orga
Materie bestimmt, inclus. von Spuren von Ammoniak und W
Der geschmolzene Rückstand wurde mit Wasser behandelt
abfiltrirte Flüssigkeit mit Silber gefällt und das Gewicht d
haltenen phosphorsauren Silbers bestimmt. Die Quantitä
zu gering, als dass man hätte ermitteln können, ob sie a
oder Natron gebunden war. Der letzte unlösliche Rüc
wurde nun in Salzsäure gelöst und wie oben zur Bestimmun
phosphorsauren Kalkes und der phosphorsauren Talkerde
wandt.

Der bei obigem Waschen mit kaltem Wasser erhaltene
stand wurde mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, w
beim Erkalten freie Harnsäure absetzten; diese wurde ver
der Rückstand hierauf mit verdünntem Kali gekocht, die g
Harnsäure mit Schwefelsäure gefällt und der vorigen hinzug
gewogen und der Verlust für organische Materie genommen
Lösungen, welche harnsaures Ammoniak enthielten, wurde
Trockne gebracht, verbrannt und die Asche, wo nöthig, bes
und untersucht.

Die dritte Abtheilung der Analyse wurde mit der U
suchung auf etwa ungelöste Harnsäure oder harnsaure Salz

telst Kali begonnen, wobei zugleich auf Ammoniak, wenn sie nicht vorhanden waren, Rücksicht genommen wurde. Es wurde nun eine gewogene Quantität mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei niemals Kohlensäure entwickelt wurde, und filtrirt. Die Lösung wurde nun mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt, hierauf die gefällte Flüssigkeit mit Essigsäure bis zu schwach saurer Reaction versetzt, der ungelöste oxalsaure Kalk auf phosphorsauren Kalkgehalt stets geprüft, während der ungelöste Niederschlag getrocknet und gewogen wurde und durch seinen Verlust die Menge des phosphorsauren Kalkes bestimmte.

Zu der essigsauren Flüssigkeit wurde nun oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt, welches den Kalk, welcher in der ursprünglichen Lösung als Knochenerde existirte, mitunter von neutralem phosphorsaurem begleitet, fällt. Aus dem hieraus erhaltenen kohlensauren Kalke wurde der phosphorsaure berechnet. Aus der gehörig eingedampften Flüssigkeit wurde die Talkerde nach Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natron gefällt. Der in Salzsäure unlösliche Theil gab bei Behandlung mit Kali humusartige Kaliverbindungen; sie wurden gefällt und ihre Menge bestimmt; der in Kali unlösliche Rückstand wurde gewogen, dann geglüht, hiernach brauste er mit Säuren auf, was von der vorhandenen Oxalsäure vor dem Glühen herrührte und für diese in Rechnung gebracht wurde.

In solchen Fällen, wo die Verhältnisse der Säuren und Basen, so wie sie die Analysen gaben, nicht genau stimmten, wurde die Berechnung, welche sich auf die Quantität der Säure stützt, vorgezogen; der erhaltene Verlust oder Ueberschuss wurde stets als Natron genommen, welches zur Erklärung der Tabellen noch dienen mag.

Zusammensetzung einer Probe von südamerikanischem Guano, welche ich seit 1842 besitze.

Sie hatte die Farbe von Lundifoot-Schnupftabak, mit schmuzig weissen Klumpen untermischt, von sehr verschiedener Grösse. Die zur Analyse angewandte Menge betrug 500 Grm.

No. 1.

In kaltem Wasser gelöste Stoffe.

Berechnete Zusammensetzung.		Bestandtheile.	
Feuchtigkeit und gebundenes Wasser	222,00	Feuchtigkeit und gebundenes Wasser	222,00
Salmiak	25,5	Salzsäure	17,50
schwefelsaures Kali mit Spuren von schwefelsaurem Natron	80,0	Schwefelsäure	36,40
oxalsaures Ammoniak	74,0	Oxalsäure	50,30
phosphorsaures Ammoniak	63,3	Phosphorsäure	43,00
organische Materie	15,0.	Ammoniak	52,05
		organische Materie	15,00.

In heissem Wasser gelöste Stoffe.

Harnsaures Ammoniak	154,18	Harnsäure	165,25
Harnsäure	25,61	thierische Materie und Wasser	13,31
thierische Materie mit Spuren von Ammoniak und Wasser	11,80	Ammoniak	14,77
phosphorsaure Talkerde und Ammoniak	5,64	Phosphorsäure	4,19
phosphorsaurer Kalk	1,86	Talkerde	0,77
phosphorsaures Natron?	1,20.	Kalk	1,00
		Natron	0,57.

In Wasser unlösliche Stoffe.

Oxalsaurer Kalk	25,60	Oxalsäure	14,40
phosphorsaurer Kalk	197,50	Phosphorsäure	102,03
phosphorsaure Talkerde	20,30	Kalk	118,72
Sand u. s. w.	15,60	Talkerde	7,25
Humus	26,36	Sand u. s. w.	15,60
andere organische Materie mit gebundenem Wasser	34,56	Humus	26,36
Verlust	0,44	Wasser mit organischer Materie	34,56
	1000,00.	Verlust	1,28
			1000,00.

Die folgende Probe des Guano hatte mit dieser sehr viel *Aehnlichkeit* in ihren äusseren Eigenschaften; auf dem Bruche

nige der kleineren schmuzig weissen Stücke nicht kry-
h; diese bestanden vorzugsweise aus phosphorsaurem
ındere zeigten braune seidenartige Krystalle im Innern,
ınter dem Mikroskope als schwefelsaures Natron und
›s Ammoniak erkannt wurden. Diese, so wie alle fol-
Guanoproben erhielt ich im letzten Januar; diese Art
.ie Einführer für eine sehr gute Qualität. Die ange-
[enge für die Analyse betrug 500 Grm.

No. 2.

In kaltem Wasser lösliche Stoffe.

ete Zusammensetzung.		Bestandtheile.	
	215,10	Wasser	215,10
ıe Materie mit denem Wasser	61,74	organische Materie mit gebundenem Wasser	61,74
ıaures Natron	37,90	Schwefelsäure	21,06
'saures Natron	35,82	Phosphorsäure	55,02
'saurer Kalk	12,56	Oxalsäure	68,18
'saures Ammo-nit Biphosphat	30,06.	Salzsäure	24,14
		Kalk	6,56
		Ammoniak	51,68
		Kali	11,44
		Natron	33,70.

In heissem Wasser gelöste Stoffe.

es Ammoniak	25,12	Phosphorsäure	4,30
'saure Ammo-'alkerde	4,04	Talkerde	0,30
'saures Natron?	1,28	Ammoniak	2,66
'saurer Kalk	2,88	Natron?	0,60
: Materie	6,38.	Harnsäure	23,08
		Kalk	1,26
		thierische Materie und Wasser	7,40.

In Wasser unlösliche Stoffe.

er Kalk	107,26	Oxalsäure	60,72
'saurer Kalk	192,00	Phosphorsäure	103,96

phosphorsaure Talkerde mit Spuren von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	19,84	Kalk	145,[illegible]
		Talkerde	7,[illegible]
		Humus	20,[illegible]
		organische Materie	11,[illegible]
Humus	20,60	Wasser	42,42
organische Materie	11,40	Sand u. s. w.	16,48
Wasser	42,42	Verlust	3,5[illegible]
Sand u. s. w.	16,48		1000,[illegible]
Verlust	1,50		
	1000,00.		

Zwei andere Proben, die aber viel dunkler waren, aber ä[illegible]lichen Charakter hatten, wurden qualitativ untersucht; die [illegible] No. 3, hatte mit No. 2 ähnliche Bestandtheile, Kali und Na[illegible] etwas harnsaures Ammoniak und sehr wenig Sand und Sc[illegible] die andere, No. 4, enthielt beinahe gar kein Ammoniak und [illegible]säure; diese Probe enthielt 17 Procente Sand, welcher Se[illegible] mit kleinen Granitstücken war, und einen sehr dunkelschw[illegible]zen Sand, ähnlich dem Iserin und Menachanit.

Das erste Stück des concreten Guano No. 5 hatte die Gr[illegible] eines Menschenschädels, war weich genug, um leicht mit [illegible] Messer geschnitten werden zu können, und durch und durch gle[illegible]artig, und stellte sich dar als eine dunkelbraune Masse, welc[illegible] eine unzählige Menge schmuzig weisser Körner einschliesst. I[illegible] Geruch war sehr unbedeutend, und weder diese, noch eine d[illegible] anderen Proben hatte ammoniakalischen, sondern den eigenth[illegible]lichen Geruch des südamerikanischen Guano. Zerschni[illegible] durcheinander gemengt, gab sie ein feuchtes Pulver, bei[illegible] eben so dunkel gefärbt als die Proben No. 3 und 4, sehr versc[illegible]den in dieser Hinsicht von den Proben 1 und 2. Zur Anal[illegible] wurden 500 Grm. angewandt.

Concreter Guano No. 5.

In kaltem Wasser lösliche Stoffe.

Berechnete Zusammensetzung.		Bestandtheile.	
Wasser	204,20	Wasser	204,[illegible]
oxalsaures Ammoniak	93,90	Oxalsäure	63,78
phosphorsaures Ammoniak	61,24	Phosphorsäure	79,[illegible]
		Schwefelsäure	144,14

saures Kali	77,32	Ammoniak	50,00
aures Natron	259,44	Kali	38,42
ium	29,22	Natrium	11,09
e Materie	6,68.	Natron	115,30
		Chlor	18,13
		organische Stoffe	6,68

In heissem Wasser lösliche Stoffe.

saure Talk- Ammoniak- und Spuren		Talkerde	1,08
		Ammoniak	0,81
		Phosphorsäure	3,89.
atronsalz	7,84	Wasser und thierische Materie	10,66.
e Materie	8,60.		

In Wasser unlösliche Stoffe.

r Kalk	107,58	Kalk	81,78
saurer Kalk	62,70	Oxalsäure	61,64
saure Talk-		Talkerde	3,12
	8,74	Phosphorsäure	34,48
	8,62	Sand u. s. w.	7,20
w.	7,20	Wasser	49,74
	49,74	Humus	8,62
	4,98	Verlust	5,74
	1000,00.		1000,00.

weite Probe des concreten Guano, No. 6, war viel här-
ie erstere und schien in Schichten abgelagert zu sein;
war heller als bei den vorigen und das Pulver trockner.
n 300 Grm. analysirt.

In Wasser lösliche Stoffe.

te Zusammensetzung.		Bestandtheile.	
	106,66	Wasser	106,66
	4,43	Chlor	8,66
ium	9,50	Phosphorsäure	6,40
saures Kali	14,94	Schwefelsäure	6,80
aures Natron	12,23	organische Materie	2,40
e Materie	2,40	Ammoniak	1,40
saures Ammo-		Kali und Natron	19,07.

In heissem Wasser lösliche Stoffe.

Organische Materie	10,00	Organische Materie
phosphorsaurer Kalk mit einer Spur Talkerdesalz	11,37	Phosphorsäure
		Kalk
phosphorsaures Natron	Spur.	

In Wasser unlösliche Stoffe.

Sand u. s. w.	20,43	Humus und organische Materie
Humus und organische Materie	29,73	Sand u. s. w.
phosphorsaurer Kalk	664,47	Phosphorsäure
phosphorsaure Talkerde	30,56	Kalk
		Talkerde
Wasser	80,60	Wasser
Verlust	2,68	Verlust
	1000,00.	1

Die charakteristischen Eigenschaften des Salzgua schon oben angegeben; er ist zerfliesslich und die A desselben giebt Krystalle von oxalsaurem und schwef Natron und von Chlornatrium. Es wurden wiederum 3 zur Analyse angewandt.

Salzguano No. 7.

In kaltem Wasser lösliche Stoffe.

Berechnete Zusammensetzung.		Bestandtheile.
Wasser	77,00	Wasser
schwefelsaures Natron	191,77	Schwefelsäure
oxalsaures Natron	105,63	Oxalsäure
phosphorsaures Kali	49,47	Phosphorsäure
phosphorsaures Natron	3,60	Salzsäure
Chlorkalium	41,63	Chlor
Chlornatrium	286,31	Natron
Salmiak	30,30	Natrium
organische Materie mit gebundenem Wasser	25,53.	Kali
		Kalium
		Ammoniak
		organische Materie und gebundenes Wasser

In heissem Wasser lösliche Stoffe.

Phosphorsaurer Kalk	1,10	Kalk	0,60
phosphorsaure Salze von Talkerde und Ammoniak	1,33	Talkerde	0,18
		Phosphorsäure	0,66
thierische Materie und Wasser	7,56.	organische Materie und Wasser	7,90
		Ammoniak	0,15.

In Wasser unlösliche Stoffe.

Sand u. s. w.	7,56	Sand u. s. w.	4,20
Eisenoxyd und Thonerde	4,20	Eisenoxyd und Thonerde	1,50
phosphorsaure Talkerde	25,80	Kalk	71,63
		Talkerde	9,21
phosphorsaurer Kalk	131,13	Phosphorsäure	76,09
Humus, organische Materie und Wasser	18,36	organische Materie, Humus u. s. w.	18,36
	1002,22.		1002,43.

Man erkennt sogleich aus der Vergleichung der Analysen die Veränderlichkeit dieser Substanz; nicht allein die verschiedenen Proben, sondern auch die Proben von einer und derselben Art differiren unter einander. Daher darf man sich wohl nicht wundern, dass die Beobachtungen der Agronomen und der Experimentatoren so sehr von einander abweichen, wenn schon man ihn unter sonst gleichen Umständen anwandte. Ohne auf die verschiedene Art, wie er in den Boden gebracht wird, weiter einzugehen, stellt es sich von selbst heraus, dass der Erfolg eines solchen Düngers eben so veränderlich ist als seine Bestandtheile, und während die Sorten No. 1 und 2 aller Wahrscheinlichkeit nach sehr vortheilhafte Resultate versprechen, sind die übrigen und wenn sie diesen ersten beigemengt sind, gewiss von Nachtheil für den Landmann.

Im Uebrigen differiren diese Analysen nicht sehr von denen, welche Völckel anstellte. Ich konnte in keinem einzigen Falle so viel kohlensaures Ammoniak gewinnen, dass Kalkwasser dadurch getrübt wurde, und nur in zwei Fällen unter sieben erhielt ich davon eine Anzeige mittelst salpetersauren Baryts. Die Lö-

sungen in kaltem Wasser waren neutral oder wenig sauer, i
der Destillation alkalisch durch freies, aber nicht durch koh
saures Ammoniak, und der Rückstand in der Retorte war
merklich sauer, herrührend von der freigewordenen Phosp
säure aus dem phosphorsauren Ammoniak. Aus getrockn
und erhitztem Guano bestand das erhaltene Sublimat nie aus
lensaurem, sondern aus oxalsaurem und salzsaurem Ammo
In dieser Beziehung weichen meine Resultate von denen Gi
din's, Bidard's und einiger Anderer ab. Nach meinen
suchen existirt kein kohlensaures Ammoniak im Guano,
schon sein Vorkommen darin wahrscheinlich erscheint.

In Betreff der freien Harnsäure glaube ich, dass sie ursp
lich frei neben harnsaurem Ammoniak vorhanden sei; sie
nicht wohl durch die freien Säuren des Guano aus Ammonia
getrieben sein, weil die Probe No. 2 keine freie Harnsäu
hielt, obschon sie ebenfalls sauer reagirte.

Auf die Bildung des oxalsauren Ammoniaks muss ich
eingehen, weil meine Ansicht von der des Dr. Fownes abw

Nothwendig muss dieses aus dem harnsauren Ammonia
stehen, weil der Guano keine Substanz weiter enthält, di
selbe erzeugen könnte.

Nach Dr. Fownes verbindet sich nun die Harnsäu
dem harnsauren Ammoniak mit 8 At. Wasser und 2 At. Sau
aus der Luft und giebt damit 4 Aeq. oxalsaures Ammonia
2 Aeq. Kohlensäure, welche sich nun mit dem freigewo
Ammoniak aus dem harnsauren Ammoniak zu zweifach-k
saurem Ammoniak verbindet. Da indessen in keiner ei
dieser 7 Proben, welche das harnsaure Ammoniak in de
schiedenen Stadien seiner Zersetzung enthalten müssten, zwe
kohlensaures Ammoniak gefunden wurde, so scheint mir
Erklärung der Entstehung des oxalsauren Ammoniaks irr
sein. Vielmehr könnte, ohne dass ich dieses damit als a
macht ansehen will, die Bildung des oxalsauren Ammoni
erklärt werden, dass sich 1 Aeq. harnsaures Ammoniak mit 8
Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff geradezu in 5 Aeq. oxal
Ammoniak verwandelt, wobei das Aequivalent der Harnsäure
Coindet verdoppelt ist.

Harnsaures Ammoniak	=	$C_{10} N_5 H_7 O_6$
8 Aeq. Wasser	=	$H_8 O_8$
1 Aeq. Sauerstoff	=	O
		$C_{10} N_5 H_{15} O_{15}$

und

$$5 (NH_3, C_2 O) = C_{10} N_5 H_{15} O_{15}.$$

Denjenigen Guano, welchen ich concreten Guano genannt habe, halte ich für die älteste Schicht aus den abgesetzten Guano-Lagern, wobei die Zersetzung der organischen Materie am weitesten fortgeschritten ist. Diese Bemerkung bezieht sich namentlich auf No. 5. Die Sorten No. 6 und 7 halte ich durch Einwirkung des Seewassers auf eine der ältesten Ablagerungen des Guano an der Seeküste entstanden, woher sich dann die geschichtete Ordnung, die unlöslichen Bestandtheile, so wie der Mangel der löslichen und die grosse Menge an Kochsalz erklärt.

Ich finde im Maihefte des *Philos. Magaz.* eine Analyse von afrikanischem Guano von Teschemacher, welcher darin Humussäure in aufgelöstem Zustande und kein harnsaures Ammoniak angiebt. Wenn sich dieses so verhält, so unterscheidet sich der südamerikanische Guano unter andern auch dadurch von dem afrikanischen, dass er Humussäure im unverbundenen Zustande enthält, indem ich diese durch Ausziehen des in Wasser unlöslichen Theiles mit Kali erhielt.

XLI.

Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen.

Von

C. Gerhardt.

(*Annal. de Chim. et de Phys.* 3. *Série. Mai* 1845. *Tom. XIV.*)

In einer im Jahre 1839 veröffentlichten Abhandlung habe ich auf eine allgemeine und präcise Weise die verschiedenen Erscheinungen, welche durch Substitution zusammengesetzter Körper in der organischen Chemie auftreten, unter bestimmte Formeln zu bringen gesucht. Indem ich mich auf eine grosse Anzahl von Thatsachen stützte, kam ich dahin, dass bei der Vertretung eines

einfachen Körpers durch einen zusammengesetzten ein Elem[ent] (Wasserstoff) des einen sich mit einem andern Elemente [des] andern (Sauerstoff) zu einem Producte (Wasser) vereinigen, w[el]ches austritt, während die übrigen Elemente mit einander zu ein[er] Verbindung zusammentreten.

Dieses Princip, welches ich für die Zukunft „das Gesetz d[es] Residuums" nannte, lässt sich in aller Schärfe auf die stickstoff[-] haltigen Körper, die Amide, die Aetherarten, die Salze u. s. [w.] anwenden; ich kenne keine einzige Thatsache, welche die[sem] Gesetze widerstritte. Betrachtungen über die Moleculärconsti[tu]tion der Körper führten Mitscherlich darauf, diese Theorie i[m] Jahre 1841 unter einer anderen Form von Neuem aufzustell[en,] die ich schon zwei Jahre früher bekannt gemacht hatte *).

Dieses Gesetz machte die Annahme aller hypothetischen R[a]dicale, so wie das Raisonnement, worauf sich die Elektroche[mi]ker bei den chemischen Reactionen stützen, unnöthig, und um [ein] Beispiel zu geben, es erklärt vollkommen, warum das Chlor u[nd] in Folge dessen der Wasserstoff durch NH_2, der Sauerstoff dur[ch] NH in den durch das Ammoniak bedingten Reactionen erset[zt] werden kann. Diese einfache und bestimmte Erklärung schlie[sst] die Existenz aller hypothetischen Radicale aus. Denn nach de[m] Gesetze des Residuums hat man beim Ammoniak, als einer Wasse[r]stoffverbindung, die Wirkung desselben auf den Sauerstoff, da[s] Chlor (Brom, Jod) organischer Körper als Ursache der Bildu[ng] und des Austretens von H_2O oder HCl anzusehen, während di[e] übriggebliebenen Elemente beiderseits zu einer Verbindung, be[-] ziehungsweise NH oder NH_2, zusammentreten. Man hat in d[er] That, wenn $\triangle O$ und $\triangle Cl$ zwei organische Materien vorstell[en]

$$(\triangle O) + (NH H_2) = (H_2O) + (\triangle NH),$$
$$(\triangle Cl) + (HN_2 H) = H Cl + (\triangle NH_2).$$

Laurent hätte mithin vollkommen Recht, wenn er das Im[id] in die Formeln aufnahm, und man muss zugestehen, dass bei alle[n] bekannten Metamorphosen der Fall, wo das Residuum NH e[r]scheint, viel häufiger ist als derjenige, wo man das Amid N[H₂] anzunehmen hat, und sogar das Oxamid, welches zuerst die The[o]rie der Amide begründete, enthält dieses Amid nicht, sondern d[as]

*) Hier ist der Verf. im Irrthum. Die fragliche Theorie ist von Mit[-] scherlich sehr viel früher aufgestellt und schon in den ersten Aufla[gen] seines Lehrbuches der Chemie vorgetragen worden. D. Red.

m NH. Denn wenn man durch $\triangle O_2$ ein Aeq. Oxalsäure
, so dass $\triangle = C_2 H_2 O_2$ ist, und durch Am das Residuum
hat man die Bildung des Oxamids:

$$(\triangle O_2) + 2 H_2 Am = 2 H_2 O + (\triangle Am_2),$$

Bildung der Oxaminsäure:

$$(\triangle O_2) + H_2 Am = H_2 O + (\triangle O Am).$$

kenne nur zwei oder drei Fälle (Benzamid aus Benzoyl-
Urethan und Urethylan aus dem Chlorkohlensäureäther),
hen das Residuum wirklich $N H_2$ ist.
h dieser Art Formeln zu bilden, ist das Oxamid eine Oxal-
n welcher O_2 durch das Residuum Am_2, und die Oxamin-
calsäure, worin nur 1 At. O durch das Residuum Am er-
:

Oxalsäure	$C_2 H_2 O_4$,
oxalsaure Salze	$C_2 M_2 O_4$,
saure oxalsaure Salze	$C_2 {M \atop H} O_4$,
Oxamid	$C_2 H_2 {O_2 \atop Am_2}$,
Oxaminsäure	$C_2 H_2 {O_3 \atop Am}$,
Oxamate	$C_2 {H \; O_3 \atop M \; Am}$.

n man unter den geeigneten Umständen die durch die
tenen Elemente gebildeten und zu einer Verbindung zu-
getretenen Residua wiederum mit den ersteren vereinigt,
gt man die ursprünglichen Körper wieder. So weiss
ss die Amide die entsprechenden Ammoniaksalze wieder
.

hol und die ihm ähnlichen Verbindungen verhalten sich
Ammoniak; so wie dieses wirken jene durch ihren Was-
uf oxydirte oder chlorhaltige Körper, indem sie H_2O
l austreten lassen, während die übrig gebliebenen Ele-
e Aether constituiren. Die neutralen Aetherverbindun-
prechen den neutralen Amiden, die sauren hingegen den
midverbindungen. So hat man auch, wenn man mit E
luum $C_2 H_6 O - H_2$ bezeichnet:

$$\text{Oxaläther} = C_2 H_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{E_2},$$

$$\text{Oxalweinsäure} = C_2 H_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{O_3}{E},$$

$$\text{oxalweinsaure Salze} = C_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{H\ O_3}{M\ E}.$$

Dumas hat sogar Verbindungen erhalten, welche die dua vom Alkohol und Ammoniak enthalten; unter diesen i Oxamethan $= C_2 H_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{Am}$, der oxaminsaure Aether von Ba oder das Oxalätheramid vorzugsweise zu nennen.

Diese Art und Weise, die Amide und die Aether zu be ten, führte mich auf die Entdeckung einer neuen Classe von nischen Verbindungen, welche durch das Residuum einer o schen Base gebildet werden und welche ich mit dem Nam *Anilide* im Allgemeinen bezeichne.

Diese Körper sind den Amiden ähnlich und entstehen den nämlichen Umständen und geben, mit concentrirten S behandelt, nicht Ammoniak, sondern Anilin. Ich erhiel verschiedene Anilide durch Zersetzung des oxalsauren Ani der Hitze.

Zersetzung des oxalsauren Anilins bei erhöhter Temper

Das neutrale oxalsaure Anilin, welches zu diesen Ver diente, wurde nach Hofmann's Methode durch Mischen de lins mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol erhalten Salz wurde mit Alkohol gewaschen und im Wasserbad trocknet.

Erhitzt man dieses Salz im Sandbade, so fängt es sch einigen Graden unter 100 an, sich zu zersetzen; es schmil fängt an zu sieden, indem sich Wasser, Kohlensäure und entwickeln, und erst bei 160—180° kann man unter de wickelten Gase ein wenig Kohlenoxydgas bemerken. Man h nicht stärker zu erhitzen; wenn die Gasentwickelung auf hat, hinterbleibt eine vollkommen klare, mehr oder wenige Flüssigkeit, je nach der Reinheit des angewandten Salzes, alle Anilinverbindungen an der Luft eine rothe Farbe ann Entfernt man diese Flüssigkeit vom Feuer, so erstarrt

ier butterartigen Masse, welche ein Gemenge zweier neuer irper, des *Oxanilids* und *Formanilids*, ist, die ich nun behreiben will.

Oxanilid.

Man erschöpft, um diesen Körper zu erhalten, den Rückstand ich der Einwirkung der Hitze auf oxalsaures Anilin mit Weinist. Der Weingeist nimmt alles Formanilid auf und lässt, wenn angewandte Salz rein war, das Oxanilid in vollkommen weis-, der Borsäure ähnlichen Schuppen zurück.

Dieser Körper schmilzt bei 245° und erstarrt darauf beim kalten zu einer strahligen Masse; bei 320° kommt er in's Sie- und destillirt grösstentheils unzersetzt; er sublimirt bei noch derer Temperatur und giebt sehr schöne schillernde Blättchen; in Dampf ist scharf, wie der der Benzoësäure.

Er ist in Wasser, selbst in siedendem, unlöslich. Weingeist st ihn nicht in der Kälte, siedender nur wenig und lässt diese nge beim Erkalten wiederum in glimmerartigen Blättchen fal-. Ebenfalls ist er in Aether unlöslich.

Verdünnte und siedende Alkalien und Säuren greifen diesen irper gar nicht an, dagegen entwickelt concentrirtes und siendes Kali daraus Anilin, indem sich oxalsaures Kali bildet; die rsetzung ist überaus leicht, wenn man schmelzendes Kali anndet. Das Anilin entwickelt sich in Form eines farblosen les und giebt mit Chromsäure und Chlorcalcium die eigenthümhen Reactionen. Mehrere Analysen mit Substanz von verhiedener Bereitung führten mich genau zu der Formel:

$$C_{14}\,H_{12}\,N_2\,O_2,$$

elche der folgenden äquivalent ist:

$$(C_2\,H_2\,O_4,\ 2\,C_6\,H_7\,N) - 2\,H_2\,O.$$

Sie stellt mithin eine Oxalsäure dar, aus welcher 2 O durch H_2 hinweggenommen und durch $2\,(C_6\,H_7\,N - H_2) = An_2$ erst sind.

Die Formel des Oxanilids ist mithin:

$$C_2\,H_2\,{}^{O_2}_{An^2}.$$

Zum Ueberfluss habe ich noch ausgemittelt, dass sich, wenn n das Oxanilid mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ein

Gemenge aus gleichen Raumtheilen von Kohlensäure und Koh-
oxydgas entwickelt, wobei sich die Masse nicht schwärzt. Der
Rückstand erstarrt, mit ein wenig Wasser versetzt, zu einer
weissen und krystallinischen Masse, die in mehr Wasser vollstän-
dig löslich ist, nimmt mit Chromsäure eine tiefrothe Farbe an und
scheint *Sulphanilid* zu sein.

Denn man hat:

$$C_2 H_2 {O_2 \atop An_2} + SH_2O_4 = H_2O + CO + CO_2 + SH_2 {O_2 \atop An_2}.$$

Dieses will ich indessen nicht als ausgemacht ansehen, des-
senungeachtet zeigt das Verhalten des Körpers, dass dieses neue
Product dem Oxamid homolog ist, indem es statt des Residuum
vom Ammoniak das vom Anilin enthält.

Formanilid.

Es ist bereits oben bei der Darstellung des Oxanilids angege-
ben, dass dabei ein zweiter Körper entsteht, welcher sich in
Weingeist löst. Man entfernt den grössern Theil desselben durch
Abdampfen, vermischt mit Wasser und lässt die Lösung sieden.
Hierdurch wird die geringe Menge der braunen oder rothen Ma-
terie, die von der Zersetzung des Anilinsalzes an der Luft her-
rührt, unlöslich; sie scheidet sich aus und lässt vollkommen rei-
nes Anilin in der Lösung. Verdampft man diese Lösung weiter,
so sammelt sich das Formanilid in Gestalt öliger farbloser Tropfen,
die sich am Boden des Gefässes sammeln. Dieses Product bleibt
auch nach dem Erkalten flüssig; es ist indessen nicht gut so weit
abzudampfen, bis sich diese öligen Tropfen abscheiden, sondern
es ist besser, die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen zu
überlassen.

Das Formanilid setzt sich hierauf nach und nach in rectangu-
lären, sehr abgeplatteten und lanzettförmig zugespitzten Krystall-
prismen ab. Die Krystalle sind sehr verlängert und verwebt.
Ich habe sie mitunter von mehr als 3 Centim. Länge und vollkom-
mener Begrenzung gehabt. Ihre Aehnlichkeit mit den Krystallen
des Harnstoffes ist so gross, dass ich sie zuerst für Anilinharnstoff
(*Carbanilide*) hielt, bis ich durch die Analyse die Natur dieses
Körpers kennen lernte.

Das Formanilid löst sich ziemlich leicht in Wasser, vollkom-
men in siedendem, noch leichter in Weingeist; die wässerige

sung schmeckt schwach bitter und reagirt nicht auf die Reaaxpapiere. Im trocknen Zustande schmilzt es bei 46°; die schmolzene Masse kann weit unter diese Temperatur erkalten, vor sie wieder fest wird, aber man braucht sie nur umzurühren, erstarrt sie dann fast unmittelbar. Im Wasser schmilzt es ch leichter und dabei zeigt sich der merkwürdige Umstand, dass nachher oft mehrere Tage lang flüssig bleibt. Im Wasserbade hitzt, entwickeln sich daraus Dämpfe.

In der Kälte wirken weder verdünnte Alkalien, noch Säuren f diesen Körper ein, indessen geschieht dieses mit der Zeit und hneller beim Sieden. So färbt z. B. verdünnte Chromsäure esen Körper durchaus nicht, erst nach längerer Zeit wird das emisch grün; hat man dagegen das Formanilid vorher mit chwefelsäure zum Sieden gebracht, so bringt Chromsäure nach nigen Secunden die Reaction des Anilins hervor.

In der Kälte wirkt verdünntes Kali gar nicht ein, aber nach nem, einige Secunden anhaltenden Sieden scheidet es Anilin . Eben so wirkt verdünnte kalte Schwefelsäure nicht ein; im Erhitzen entwickelt sich der charakteristische Geruch nach meisensäure, und wenn man diese Dämpfe auffängt, so reducirt e flüssige Säure das salpetersaure Silberoxyd.

Endlich überzeugte ich mich auch noch, dass das Formanilid, t concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ohne sich zu schwärzen, ohlenoxydgas entwickelt, während der Rückstand denselben örper enthält, welcher unter gleichen Umständen aus dem Oxalid entsteht und den ich vor der Hand als Sulphanilid ansehe.

Die Analyse bestätigte die vorhergehenden Resultate und b:

$$C_7 H_7 N O,$$

nach das Formanilid dem Benzamid isomer ist, aber der folnden Formel entspricht:

$$(C H_2 O_2, C_6 H_7 N) - H_2 O,$$

h. einer Ameisensäure, in welcher 1 At. O ersetzt ist durch das esiduum $(C_6 H_7 N - H_2) = An$.

Das Formanilid ist:

$$C H_2 {}^{O}_{An}.$$

Interpretation der Reaction.

Die Entstehung des Formanilids neben dem Oxanilid ist n
Ungewöhnliches, wenn man bedenkt, dass die Oxalsäure s
bei der trocknen Destillation Ameisensäure liefert.

Indessen ist zu prüfen, ob sich auch die übrigen Produc
eine einfache Gleichung zusammenfassen lassen.

Ich habe bemerkt, dass man im Laufe der Einwirkung
Kohlensäure, Wasser, Anilin und gegen das Ende der Ope
Kohlenoxydgas erhält.

Das neutrale oxalsaure Anilin ist:

$$(C_2H_2O_4, 2\,C_6H_7N) = C_{14}H_{16}N_2O_4.$$

Man hat daher:

$$C_{14}H_{16}N_2O_4 = 2\,H_2O + \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Oxanilid.}}$$

$$= H_2O + CO_2 + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_7H_6NO$$

$$\underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Formanilid.}} = \underbrace{CO + C}_{\text{Anili}}$$

Benzanilid.

Ich habe oben darauf aufmerksam gemacht, dass in der
len, wo Ammoniak auf chlorhaltige Körper einwirkt, sich A
erzeugen, bei welchen das Residuum ($NH_3 - H$) an die S
von Cl tritt. Indem man dieses mit Am' bezeichnet, hat ma

$$\text{Benzamid} = C_7 {H_5 \atop Am'} O,$$

$$\text{Benzoylchlorid} = C_7 {H_5 \atop Cl} O.$$

Oder das Residuum Am', als dem Am H äquivalent, en
hier O; man sieht, dass das Benzamid sich auch mit den folge
Körpern zu einer Formel verbinden lässt:

$$\text{Benzoësäure} = C_7H_6O_2,$$

$$\text{Benzoëäther} = C_7H_6 {O \atop E},$$

$$\text{Benzamid} = C_7H_6 {O \atop Am},$$

wie es bekannt ist, dass sich das Benzamid nicht allein
ch die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylchlorid, son-
n auch aus dem Benzoësäureäther mit Ammoniak darstellen
t. (Deville.)

Ich habe die homologe Verbindung des Benzamids in der
lreihe durch Zusammenbringen von Anilin mit Benzoylchlorid
vorgebracht. Sobald man diese beiden Körper in gehörig
knem Zustande zusammenbringt, so verbinden sie sich unter
värmung; die Masse wird roth und krystallinisch.

Man wäscht zuerst mit heissem Wasser, welches Anilinchlor-
lrat auszieht, darauf zieht man mit einem mit Alkali schwach
setzten Wasser schliesslich die letzten Spuren anhängender
ızoësäure, die vom Benzoylchlorid herrühren könnten, aus und
ıt dann aus Weingeist krystallisiren.

Man erhält das Benzanilid auf diese Weise bei freiwilliger
:dunstung in perlmutterglänzenden, in Wasser unlöslichen
ttchen. Verdünnte Säuren und Alkalien greifen es auch in
Siedehitze nicht an, aber schmelzendes Kali entwickelt dar-
Anilin und verwandelt sich in benzoësaures Kali. Die Ana
e führte zu der folgenden Formel:

$$C_{13}H_{11}NO,$$

:r

$$C_7(H_5ClO) + C_6H_7N - HCl = C_7\begin{matrix}H_5\\An\end{matrix}, O,$$

:r

$$C_7H_6\begin{matrix}O\\An\end{matrix}.$$

Die mitgetheilten Resultate eröffnen ein neues Gesichtsfeld
die Untersuchungen in der organischen Chemie und geben
ne weiteres Proben für die Gültigkeit des Gesetzes der Residua,
nach ich die Phänomene der Substitution durch zusammenge-
zte Körper in Einklang gebracht habe. Ich hoffe, in der Folge
hr über diesen Gegenstand mittheilen zu können.

XLII.

Ueber den Siedepunct der Kohlenwassen

Von

C. Gerhardt.

(*Annales de Chimie et de Physique.* 3. *Série.* *Mai* 18

Wenn man die Aequivalente der Kohlenwasserstoffe Siedepuncten vergleicht, so ist es auffallend, dass diese Aequivalente steigt. Dieser Umstand stellt sich um so n heraus, je grösser die Differenzen unter den Körpern s man stösst hier öfter auf Anomalien, deren Erklärung l ben werden soll. Nimmt man zwei Kohlenwasserstoffe gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, so hat derj niederern Siedepunct, welcher die grössere Anzahl W atome enthält, und von der andern Seite hat bei gleich von Wasserstoffatomen derjenige den höheren Siedepu cher die grössere Anzahl Kohlenstoffatome enthält. spiele:

		Siedepunct.	
Oleen	$= C_6 H_{12}$	55°	Frémy.
Benzen	$= C_6 H_6$	86°	Mitscherlich.
Amylen	$= C_{10} H_{20}$	160°	Cahours.
Naphtalen	$= C_{10} H_8$	212°	Laurent.
Oleen	$= C_6 H_{12}$	55°	Frémy.
Cumen	$= C_9 H_{12}$	144°	Cahours und Ge
Retinaphten	$= C_7 H_8$	108°	Pelletier und W
Naphtalen	$= C_{10} H_8$	212°	Laurent.

Es scheint, dass der Siedepunct der Kohlenwasserstc einfachen Gesetze folgt, nach welchem er um eine bestii zahl von Graden fällt, je nach der Anzahl der Kohlen- o serstoffatome, die ihre Aequivalente enthalten.

Die folgende Tabelle enthält eine Uebersicht einigei wasserstoffe nebst Angabe ihres Siedepunctes. *D* bezei Differenz der Wasserstoffäquivalente zweier Kohlenwa und δ diejenige der Siedepuncte derselben; eben so *D'*

r Kohlenstoffäquivalente und δ' die der Siedepuncte zweier ungen.

hlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome.

ı für 2 Volumen Dampf.	D.	Siedepuncte.	δ.	$\frac{\delta}{D}$.
$= C_6 H_{12}$ $= C_6 H_6$	6	55° Frémy. 86° Mitscherlich.	31	−5,1°.
$= C_{10} H_{20}$ ɔn $= C_{10} H_8$	12	160° Cahours. 212° Laurent.	52	−4,3°.
ɔn $= C_{10} H_8$ $= C_{10} H_{14}$	6	212° Laurent. 175° Cahours u. Gerhardt.	37	−6,1°.
$= C_{10} H_{14}$ inöl $= C_{10} H_{16}$	2	175° Cahours u. Gerhardt. 160° Eigene Bestimmung.	15	−7,5°.
$= C_9 H_{18}$ $= C_9 H_{12}$	6	110° Frémy. 144° Cahours u. Gerhardt.	34	−5,6°.
$= C_7 H_{12}$ ıten $= C_7 H_8$	4	88° Pelletier u. Walter. 108° Dieselben.	20	−5,0°.
			Im Mittel	−5,7°.

ɜe Tabelle zeigt, dass von zwei Kohlenwasserstoffen, bei Anzahl Kohlenstoffatome, derjenige, welcher *n*mal so sserstoffatome enthält als der andere, auch einen *n*. 5,7° ren Siedepunct hat als der andere.

II. *Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl Wasserstoffäquivalente.*

Formeln für 2 Volumen Dampf.	D'.	Siedepunct.		δ'.	$\frac{\delta'}{D'}$
Cinnamen Retinaphten	1	140° 108°	Cahours u. Gerhardt. Pelletier u. Walter.	32	+32,0°.
Naphten Terpentinöl	2	115° 160°	Dieselben. Eigene Bestimmung.	45	+27,5°.
Retinaphten Naphtalen	3	108° 212°	Pelletier u. Walter. Laurent.	104	+31,3°.
Naphtalen Cinnamen	2	212° 140°	Derselbe. Cahours u. Gerhardt.	72	+36,0°.
Oleen Cumen	3	55° 144°	Frémy. Cahours u. Gerhardt.	89	+29,6°.
				Im Mittel	+31,4°.

Diese Tabelle zeigt, dass von zwei Kohlenwasserstoffen, die eine gleiche Anzahl Wasserstoffatome enthalten, derjenige, welcher *n*mal so viel Kohlenstoffatome enthält, auch einen *n*. 31,4° höheren Siedepunct hat als der andere.

Es ist klar, dass die Werthe $\frac{\delta}{D}$ und $\frac{\delta'}{D'}$ nur approximativ sein können, weil die Versuche, auf die sie sich stützen, selbst nicht sehr genau sind, denn die Angaben verschiedener Autoren differiren oft um 10—20° für eine und dieselbe Substanz. Aus diesem Grunde und des Nutzens wegen unternahm ich selbst diese Bestimmung bei einer Anzahl Körper von bekannter Zusammensetzung, und obgleich mir nicht viele zu Gebote standen, so können meine Resultate dennoch vielfache Anwendungen finden, wenn sie durch weitere Erfahrungen bestätigt werden. Die Siedepuncte, welche ich angegeben fand, scheinen mir sämmtlich ein wenig zu niedrig zu sein; dieser Irrthum kommt ohne Zweifel daher, dass man bei der Bestimmung nicht zugleich das Thermo*meterrohr* mit eintauchte.

Die Siedepuncte, welche ich bestimmte, sind *):

$C_{10}H_{16}$	Terpentinöl	160°.
C_9H_{12}	Cumen	153°.
$C_{10}H_{14}$	Cymen	175°.
C_7H_8	Benzoën nach Deville	114°.
$C_{10}H_8$	Naphtalen.	

Aus diesen Beobachtungen folgt:

Für den Wasserstoff $\frac{\delta}{D} = -7{,}5°$.

Für den Kohlenstoff $\frac{\delta'}{D'} = +35{,}5°$.

Hiernach steigt bei einem Kohlenwasserstoff für jede Aufnahme von einem Aeq. Kohlenstoff der Siedepunct um 35,5° und sinkt für jede Aufnahme von einem Aeq. Wasserstoff um 7,5°.

Diese Werthe sind um ein Geringes höher, als sie aus den Angaben, so wie sie in den verschiedenen Abhandlungen sich vorfinden, zu ziehen wären; aber die meinigen halte ich für genauer, indem ich die Bedingungen ihrer Genauigkeit mehr berücksichtigte.

In allen Fällen sind diese Werthe, wenn schon sie an und für sich nur approximativ sind, immerhin genau genug, um bei der Wahl einer Formel davon Nutzanwendung machen zu können. Man kann alle diese Siedepuncte auf das Terpentinöl beziehen. So z. B. ist der Siedepunct des Cumens $= C_9H_{12}$, weil es 1 Aeq. Kohle weniger enthält als $C_{10}H_{16}$, um 35,5° niedriger als der des Terpentinöls und man muss deshalb von 160° diese subtrahiren; zugleich aber enthält es auch 4 At. Wasserstoff weniger, für welche man wiederum 4 . 7,5° addiren muss, welche Rechnung den Siedepunct des Cumens = 154,5° giebt; der Versuch gab 153°.

Ich würde dieser Arbeit die Ausdehnung, die sie verdient, gegeben haben, wenn ich dazu hinlängliche Hülfsmittel und eine

*) Diese Beobachtungen sind nicht streng genau, denn jene Flüssigkeiten verändern sich bei längerem Sieden. Die Correctur in Betreff des Barometerstandes kann nach meiner Ueberzeugung ganz vernachlässigt werden. Ohnehin sind die Temperaturangaben der Thermometer bei so hohen Graden nicht mehr genau.

hinreichende Anzahl von Kohlenwasserstoffen gehabt hätte. Indessen habe ich längere Zeit auf die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen verwandt, welche mit dem Terpentinöl isomer sind und eine gleiche Dampfdichte besitzen, und dabei Verschiedenheiten in der Temperatur der Siedepuncte gefunden. Endlich fand ich, dass das Citronenöl und Pfefferöl eine geringe Menge eines oxydirten Stoffes enthalten, welcher den Siedepunct dieser Stoffe nothwendig erhöhen muss und seiner geringen Menge und der bisherigen Berechnungen der Formeln nach dem alten Kohlenstoffatom halber übersehen wurde *).

Man kann sich hiervon auf folgende Art überzeugen. Lässt man in gehörig getrocknetem und gereinigtem Citronenöle kaustisches Kali schmelzen, so sieht man es, sowie man erhitzt, sich mit einem braunen flockigen Bodensatze umgeben, ohne dass die Flüssigkeit braun würde. Nach mehrmaliger Wiederholung erreicht man es, dass fernere Einwirkung des Kali's ohne Wirkung ist. Das Oel hat nur einen frischeren und angenehmeren Geruch. Kalium ist noch zweckmässiger für diese Reaction. Es entwickelt einige Bläschen Wasserstoff, die beim Erwärmen zahlreicher, aber nie stürmisch werden; die Flüssigkeit nimmt dabei eine rothbraune Farbe an und nach einigen Rectificationen über Kalium wirkt dieses gar nicht mehr ein und sie hat nun einen sehr angenehmen Citronengeruch. Es ist wahrscheinlich, dass die Oele aller Aurantiaceen im Allgemeinen denselben Kohlenwasserstoff enthalten und dass ihr verschiedener Geruch nur durch die Gegenwart verschiedener oxydirter Stoffe bedingt ist. Das Pfefferöl gab mir bei derselben Behandlung allerdings noch ein pfefferartiges Product, aber es wurde viel angenehmer als das rohe Oel.

Das Kalium greift die blossen Kohlenwasserstoffe nicht an; es entwickelt nur aus solchen organischen Stoffen Wasserstoff, welche auch Sauerstoff enthalten.

Demnach hält man fälschlich das Pfefferöl, Citronenöl und ohne Zweifel auch die übrigen Stoffe, die man diesen anreiht, für reine Kohlenwasserstoffe.

---

*) Ich habe ein Dutzend Analysen vom Citronenöl gemacht, welches gut rectificirt und getrocknet war, und keine einzige Analyse hat mir nach dem neuen Kohlenstoffatom die verlangte Zahl gegeben. Dagegen stimmen diese Analysen sehr gut mit der von Dumas gegebenen, nach dem alten Kohlenstoffatom berechneten Formel $C_{10} H_{16}$.

Diese Thatsachen verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker; ich bedaure es, sie nicht früher gekannt zu haben, um bei der Bestimmung der Siedepuncte davon Gebrauch machen zu können. Man thut besser, wenn man sich mit diesem Gegenstande beschäftigen will, künstliche Kohlenwasserstoffe dazu anzuwenden.

XLIII.
Ueber die Oxydationsproducte des Leimes durch Chromsäure.

Von

R. F. Marchand.

Die Angabe von Persoz, dass der Leim durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali in Kohlensäure, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure verwandelt werde, ist durch Sullivan im Giessener Laboratorium geprüft und in Betreff der letzten Substanz nicht bestätigt worden (d. Journ. XXVI. S. 53. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. XLIV. S. 343. Anm.).

Persoz beschreibt die Reactionen, welche er angewandt hat, um sich von der Gegenwart der Blausäure in dem stark nach bittern Mandeln riechenden Destillate zu überzeugen, so ausführlich, dass eine Täuschung seinerseits nicht möglich ist; dagegen lässt sich auch nicht einsehen, wie Jemandem bei Wiederholung und Prüfung eines solchen Versuches die Gegenwart der Blausäure hätte entgehen können, falls sie wirklich durch die erwähnte Reaction gebildet worden wäre.

Ich habe den Versuch von Persoz mehrere Male wiederholt, und zwar mit verschiedenen Mengen der reactiven Substanzen, und dadurch von einander ganz abweichende Resultate erhalten. Zuerst wurden 40 Grm. Leim, wie es Persoz vorschreibt, in 1000 Grm. Wasser gelöst, 300 Grm. englischer Schwefelsäure hinzugefügt und nach dem Erkalten der Mischung 160 Grm. saures chromsaures Kali derselben hinzugesetzt. Die Flüssigkeit entwickelte beim Erhitzen reichlich Kohlensäure; das übergehende Destillat besass einen starken Geruch nach Blausäure und

war deutlich sauer; jedoch konnte anfangs, trotz des starken
termandelöl-Geruchs, in der Flüssigkeit keine Spur von Blau
entdeckt werden. Die freie Säure war Ameisensäure.

Als jedoch 30 bis 40 Grm. Flüssigkeit übergegangen wa
konnte man die Gegenwart der Blausäure nicht mehr verke
und bald stieg ihre Menge so bedeutend, dass ein jeder Tro
des Destillats reichlich Berlinerblau lieferte.

Das Destillat enthielt, so lange Blausäure überging, k
Ameisensäure. In dem Maasse als die Flüssigkeit in dem Ke
sich mehr und mehr concentrirte, stieg die Menge der Blaus
im Destillate. Als die Bildung derselben noch sehr reich
vor sich ging, wurde zu der Mischung eine neue Menge Wa
hinzugefügt und von Neuem destillirt. Jetzt hatte indessen
Bildung der Blausäure plötzlich völlig aufgehört, dafür war
Product mit Ameisensäure überladen.

Ein zweiter, auf gleiche Weise angestellter Versuch
dasselbe Resultat. Ehe noch eine Spur von Blausäure ers
nen war, hatte sich schon der Bittermandelöl-Geruch einges
und da die Masse im Laufe der Destillation nicht mit Wasser
dünnt wurde, so bildete sich eine grosse Menge von Blaus
welche nur mit wenig, zu Anfang erzeugter Ameisensäure
mischt war. Die ganze Menge der übergegangenen Flüssig
wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt und darüber abdestil
Im Rückstand blieb neben etwas ameisensaurem Quecksilber
dul eine reichliche Menge Cyanquecksilber. Die Ameisens
wurde durch Kochen des Salzes mit Quecksilberoxyd, Abdam
Wiederauflösen des Rückstandes und öfteres Wiederholen di
Operation gereinigt, so dass endlich *reines Cyanquecksilber*
halten wurde. Bei der Destillation lieferte es neben reichli
Cyan auch eine beträchtliche Menge Paracyan.

Aus dieser Beobachtung geht hervor, dass Persoz sich
seinen Versuchen *nicht* getäuscht habe.

Es musste jedoch durch eine Modification in den zu dem V
suche angewandten Verhältnissen der Substanzen die Reactio
abgeändert werden können, dass andere Producte auftreten,
Sullivan die Blausäure nicht fand. Diess war um so mehr
zunehmen, da, wie wir oben gesehen haben, sogar schon d
die Zumischung von Wasser die Bildung dieser Verbindung un
brochen werden konnte.

Eben dahin kann man durch Aenderung der Mischungsverhältnisse der anzuwendenden Substanzen gelangen. Ich versuchte anstatt 40 Grm. Leim mit den oben angegebenen Mengen Schwefelsäure, saurem chromsauren Kali und Wasser 110 Grm. Käse. Der Erfolg war der, dass sich keine Spur von Blausäure während der ganzen Reaction entwickelte, sondern neben Kohlensäure eine so reine Ameisensäure, dass das mit Bleioxyd gesättigte Destillat schon nach einmaliger Umkrystallisation ein Salz gab, welches 74 Proc. Bleioxyd enthielt.

1,610 Grm. des lufttrocknen, sehr schön krystallisirten, jedoch noch gelblich gefärbten Salzes gaben 1,192 Grm. Bleioxyd oder 74,04 Proc. PbO.

Während der ganzen Reaction entwickelte sich durchaus kein Geruch nach Bittermandelöl.

Ein ganz gleiches Resultat, nämlich die Entwickelung reichlicher Mengen von Ameisensäure ohne eine Spur von Blausäure, erhielt ich bei der Destillation eines Gemisches von Käse, Schwefelsäure, chromsaurem Kali und Wasser, bei welchem der Käse ebenfalls im Ueberschuss angewandt worden war.

Es scheint sich hieraus mit Sicherheit zu ergeben, dass das Auftreten der Ameisensäure und Blausäure sich bei dieser Reaction gegenseitig ausschliessen.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass der starke Geruch nach bittern Mandeln sich in dem Destillate früher einstellte, als man die Gegenwart der Blausäure darin entdecken konnte. Diess zeigte deutlich, dass der Geruch noch durch eine zweite Verbindung, nicht allein durch den Cyanwasserstoff, herbeigeführt wurde. Es war diess um so ersichtlicher, als das mit Quecksilberoxyd geschüttelte Destillat noch stark nach bittern Mandeln roch und dieser Geruch die Flüssigkeit noch begleitete, nachdem sie über Quecksilberoxyd abdestillirt war. Blausäure war natürlich im zweiten Destillat nicht zu entdecken. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali versetzt, der Geruch verschwand nicht; eine kleine Menge kaustischen Kali's wurde hinzugefügt und nach einigen Tagen war der Geruch fast völlig verschwunden.

Die Flüssigkeit wurde eingedampft und die trockene Salzmasse, hauptsächlich aus kohlensaurem Kali bestehend, mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der Auszug wurde im Wasserbade eingedampft, in wenig Wasser gelöst und durch

Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Aus der trüben Flüssigkeit, die sich am andern Tage geklärt hatte, setzten sich nach einiger grosse Krystalle von *Benzoësäure* ab. Die Menge derselben war zu gering, als dass eine Analyse derselben oder eines Salze hätte ausgeführt werden können. Ihre Schmelzb Flüchtigkeit, Form und Entstehungsweise aus einer Flüssig welche den Geruch nach Bittermandelöl an sich trug, der nach Erzeugung der Krystalle verschwunden war, liessen keinen Zw übrig, dass hier wirklich die Erzeugung des Bittermandelöls Oxydation einer thierischen Substanz stattgefunden hatte. wiederholte den Versuch in etwas grösserem Maassstabe, Alles, was ich angegeben habe, bestätigt, konnte aber nicht nug von den Krystallen erhalten, um sie analysiren zu können.

Wurde der alkoholische Auszug der mit Kali versetzten abgedampften Flüssigkeit unmittelbar mit Chlorwasserstoff versetzt, so bildete sich ein deutlicher, nicht zu verkenne Geruch nach *Butteräther*, so dass ich glaube, auch diese die Buttersäure, oder eine ihr sehr ähnliche, bilde sich hie gleichfalls, vielleicht als Nebenproduct aus einem kleinen An Fett, welcher im Leime enthalten sein kann. Da wir je wissen, dass diese Säure sich aus dem Fibrin durch Fäulniss zeugt, so kann ihr Auftreten nichts Ueberraschendes haben.

Liebig hat nachgewiesen, dass im Harn des gesunden schen sich eine gewisse Quantität Hippursäure befindet. ist ohne Zweifel geneigt, diese in ihrer Entstehung auf Genuss gewisser Pflanzenstoffe zu schieben. Der schon längerer Zeit bekannte Gehalt dieser Säure im Harn kleiner der weist diese Erklärung zurück, wenn man nicht vielleicht nehmen will, dass der Milchzucker die Bildung veran Hierzu haben wir indessen bis jetzt keine Ursache.

Wenn die Hippursäure zu den secernirten Substanzen ge deren Erzeugung durch die Zusammensetzung der eingeführ Nahrungsmittel begünstigt oder vielleicht bedingt wird, so man nicht anstehen, obige Erfahrung hiermit in Zusamme zu bringen.

Wir werden also schon durch den Genuss der *thierisch* Substanzen in den Stand gesetzt, aus ihnen Hippursäure zu erze gen. Es leuchtet ein, dass, wenn wir diese Substanzen in unsern

rganismus selbst antreffen, wir nicht so weit zu gehen brauchen, re Wirksamkeit im Nahrungsmittel aufzusuchen.

Bekanntlich hat man die Hippursäure als eine gepaarte Säure trachtet, in welcher Benzamid mit einer organischen Verbindung, etwa der Fumarsäure, verbunden sei. Der vollständige weis dafür ist noch nicht geführt worden, wenn gleich eine gesse Aehnlichkeit der hippursauren und fumarsauren Salze exirt *).

Ich habe einen Versuch angestellt, welcher wenigstens etwas r Bestätigung dieser Ansicht beitragen kann.

Wird die Benzoësäure im thierischen Körper in Hippursäure gewandelt, indem sie selbst in Benzamid übergeht und sich mit ner Substanz $C_4 HO_3$ verbindet, so muss nothwendig aus einem quivalent Benzoësäure (= 1525 Gew. Th.) ein Aequivalent ppursäure (2237,5) entstehen.

Die Reaction könnte indess auch so vor sich gehen, dass die rbindung eine völlige Umänderung im Organismus erlitte und den Elementen der Benzoësäure nur Sauerstoff, Wasserstoff d Stickstoff hinzuträten, ohne dass der Kohlenstoff vermehrt rde, so dass also aus 18 Aeq. Benzoësäure nur 14 Aeq. Hipursäure entstehen. Man kann diess durch den Versuch entscheien, indem im ersten Falle 1 Grm. Benzoësäure 1,467 Grm. Hipursäure, im zweiten 1,141 Grm. liefern würden.

Bei einem Versuche, in welchem ich 5 Grm. Benzoësäure auf mal nahm, fand ich am andern Tage nur 5,12 Grm. Hippurure. Der Rechnung nach hätten im ersten Falle 7,335 Grm., zweiten 5,705 Grm. gefunden werden müssen. Jedoch war e Quantität der genommenen Benzoësäure zu gross gewesen, dass ich sie hätte ohne Beschwerde ertragen. Durchfall, der trat, hatte die Reaction offenbar gestört. Ich nahm nun in 0 Tagen im Ganzen 30 Grm. Benzoësäure und fand statt dieser 9,2 Grm. Hippursäure wieder. Der Rechnung nach hätten entweer 44,01 oder 34,23 Grm. gefunden werden müssen; daher mehr d zwar bedeutend mehr gefunden war, als die letztere Annahme lässt. Der Ueberschuss kann nicht von der normal ausgeschiedeen Hippursäure herrühren, da die Menge derselben zu gering ist.

*) Vergl. Schwarz in Liebig's Ann. LIV. S. 29.

XLIV.

Ueber die Trennung des Goldes und Platins von Zinn und Arsenik.

Von

Dr. *L. Elsner.*

Da eine leicht ausführbare Trennung des Goldes von Zinn nicht selten, auch in technisch-chemischer Hinsicht, sehr wünschenswerth ist, so habe ich mit dem Zögling Reinhardt in dem Laboratorium des königl. Gewerb-Instituts zu Berlin gemeinschaftlich eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich hierdurch mitzutheilen nicht unterlassen will, da in der That auf eine sehr einfache Weise die Trennung des Zinns und Arsens von dem Golde sowohl wie von der Platina bewerkstelligt werden kann.

Da bekanntlich eine Goldlösung durch Eisenvitriol gefällt wird, welches dagegen bei einer Lösung von Zinnchlorid und freier Arseniksäure *nicht* der Fall ist, so giebt schon dieses Verhalten der einzelnen genannten Metalle ein einfaches Mittel an die Hand, dieselben von Gold, aus einer gemeinschaftlichen Lösung, zu trennen; eben so ist von dem Platin bekannt, dass es nur allein unter den oben genannten Metallen durch Salmiak-Auflösung niedergeschlagen wird. — Um nun zu versuchen, in wiefern die so eben angedeutete Methode der Trennung der oben genannten Metalle geeignet sei zu einer quantitativen Bestimmung des Goldes aus einer Legirung obiger Metalle, wurde ein Metallgemisch aus 4,312 Grm. Platin, 4,0 Grm. chemisch reinem Zinn und 3,156 Grm. reinem Gold in Königswasser aufgelöst, die Lösung zur Verjagung der überschüssigen freien Säure verdampft, hierauf mit destillirtem Wasser verdünnt, mit concentrirter Salmiak-Lösung und etwas Alkohol versetzt; der erhaltene gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und geglüht, und es ergaben sich auf diese Weise 4,281 Grm. metallisches Platin. Die von dem Platin-Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschuss von frisch bereiteter Eisenvitriol-Lösung versetzt; der braune Niederschlag, nach einiger Zeit abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen, ergab sich als 2,906 Grm. metallisches Gold. Die von dem metallischen Golde abfiltrirte und etwas mit

Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff keinen *rein* gelben Niederschlag, welches der Fall doch hätte sein müssen, wäre alles Gold durch Eisenvitriol gefällt worden, sondern die Farbe war eine *bräunlich*-gelbe; auch erzeugte Zinnchlorür-Lösung, zu einem andern Theil der Flüssigkeit hinzugesetzt, sehr bald eine schön *dunkelrothe*, obgleich klar bleibende Färbung; beide Erscheinungen geben den Beweis, dass durch Eisenvitriol, selbst wenn solcher im Ueberschuss angewandt wird, das Gold aus seiner Lösung nicht *gänzlich* wieder niedergeschlagen wird; eine Thatsache, die auch praktischen Probirern bekannt ist, wie mir von einigen Seiten versichert wurde.

Dagegen ergab sich, dass metallisches Zink aus einer Goldchlorid-Lösung das Gold so gänzlich wieder niederschlägt, dass die von dem braunen Gold-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, nach ihrer Ansäuerung mit ein wenig Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff auch nicht die geringste braune Trübung von Schwefel-Gold mehr erzeugte. Aus einer Goldchlorid-Lösung, die nur Gold enthält und nicht noch andere Metalle, welche gleichfalls durch Zink metallisch gefällt werden, lässt sich daher das Gold quantitativ genau durch metallisches Zink niederschlagen.

Will man zur Trennung des Goldes von den obengenannten Metallen den Eisenvitriol anwenden, so lässt sich die Analyse einer solchen Metall-Legirung auf die oben angegebene sehr einfache Weise bewerkstelligen, wenn auch gleichzeitig noch Arsen in der Legirung vorhanden sein sollte, da, wie oben schon bemerkt wurde, auch freie Arsensäure, eben so wie die Lösung des Zinns in Königswasser, durch Eisenvitriol nicht getrübt wird.

Sollten nun noch Zinn und Arsen quantitativ bestimmt werden, so würden sie als Schwefelmetalle niederzuschlagen und letztere weiter auf die Weise zu behandeln sein, wie ich es in dieser Zeitschrift (Bd. XVII. Heft 4. 1839) vor einigen Jahren schon beschrieben habe.

Um aus einer Legirung von Gold, Zinn, Arsen, welche 3,8 Grm. Gold enthielt, das letztere mittelst Zink quantitativ zu bestimmen, wurde das Metallgemisch in Königswasser aufgelöst und nach Entfernung der freien Säure, Wiederaufnahme in destillirtem Wasser, die genannten Metalle durch metallisches Zink wieder als grauschwarzes Pulver niedergeschlagen, welche Fällung so vollständig stattfand, dass Schwefelwasserstoff in der von

dem grauen Metall*pulver* abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur einer Trübung mehr zu erkennen gab. Die Fällung der Metalle durch metallisches Zink aus ihrer Auflösung wurde deshalb unternommen, um die Metalle in einem höchst fein zertheilten Aggregatzustande zu erhalten, weil dieselben nur in einem solchen Zustande für den weitern Gang der Untersuchung als besonders geeignet vorbereitet zu betrachten sind.

Die weitere Behandlungsweise der durch Zink niedergeschlagenen Metalle begründet sich nämlich auf die Thatsache, dass Zinn sowohl wie Arsen mit Chlor flüchtige, destillirbare Verbindungen eingehen, was bekanntlich bei Gold und Platin nicht der Fall ist. H. Rose macht schon in seinem Handbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl. Bd. II. S. 245 u. 318, auf eine solche Methode der Trennung des Goldes von Zinn und Arsen aufmerksam.

Das in einem heissen Luftstrome völlig getrocknete, durch Zink niedergeschlagene Metallpulver wurde in eine Glaskugel gegeben und ein Strom durch Chlorcalcium getrocknetes Chlorgas darüber geleitet. Die rechtwinkelig gebogene Glasröhre tauchte einige Linien tief in destillirtes Wasser ein, welches nicht vorher angesäuert worden war, weil nicht weiter auf die überdestillirten Chlormetalle Rücksicht genommen werden sollte. Die Glaskugel wurde anfangs durch die Flamme einer Hand-Spirituslampe, später durch die Flamme einer Berzelius'schen Lampe bis zum Rothglühen erhitzt, so lange als noch weisse Dämpfe sich entwickelten. Die nach Beendigung der Operation erkaltete Glaskugel wurde durch eine Glasfeile von dem übrigen Theile der Röhre abgeschnitten, der Inhalt der Kugel in Königswasser gelöst, die Lösung von dem Ueberschuss an freier Säure durch Abdampfen befreit, der Rückstand mit destillirtem Wasser verdünnt und durch ein in die Lösung eingetauchtes Zinkstäbchen das Gold als braunes Pulver niedergeschlagen, welches nach dem Trocknen und Glühen 3,4 Grm. wog; der Verlust von 0,4 liegt wohl nur in der Unabweisbarkeit der Zwischenoperationen, die natürlich bei dieser Methode grösser und minder einfach in der Ausführung sind als bei dem oben zuerst angegebenen Verfahren, welches daher für technisch-chemische Zwecke wohl anempfohlen zu werden verdient.

XLV.

Ueber das Verfahren des Hrn. A. Levol, Antimon quantitativ von Zinn zu trennen.

Von

Dr. *L. Elsner.*

Herr A. Levol behandelt zur quantitativen Trennung der eben genannten Metalle 2 Grm. einer gewissen Legirung derselben in der Wärme mit Salzsäure und setzt alsdann so lange eine concentrirte Auflösung von chlorsaurem Kali hinzu, bis die Legirung völlig sich aufgelöst hat; aus der Auflösung werden hierauf beide Metalle durch Zink niedergeschlagen und die niedergeschlagenen Metalle eine Stunde lang mit Salzsäure gekocht; das hierbei als schwarzes Pulver zurückbleibende Antimon wird auf einem gewogenen Filter getrocknet und alsdann sein Gewicht bestimmt; aus der von dem Antimon abfiltrirten Flüssigkeit wird das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas getrennt. Vgl. *Annales de Chimie*, *Janv.* 1844. *p.* 125 und Dingler's Journ. Bd. XCV. S. 195.

Ich habe diese Angaben des Hrn. Levol wiederholt und nachstehende Resultate erhalten.

Schon die Anwendung von 2 Grm. der Metall-Legirung zu einer quantitativen Analyse ist viel zu gross, 1 Grm. davon reicht völlig aus. Es wurde das eine Mal eine Mischung aus etwa ½ Grm. Zinn und eben so viel Antimon, und bei einem andern Versuche eine in dem genannten Verhältniss zusammengeschmolzene Legirung beider Metalle nach Angabe des Hrn. Levol mit Salzsäure und chlorsaurem Kali so lange in der Wärme behandelt, bis die Legirung aufgelöst war, wozu jedoch eine verhältnissmässig *sehr bedeutende* Quantität chlorsaures Kali angewandt werden musste. Aus der Lösung wurden durch eine Zinkstange beide Metalle als ein schwarzes, zartes Pulver gefällt; dasselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgesüsst und mit chemisch reiner Salzsäure (welche frei befunden wurde von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Chlor) in einem Porcellanschälchen gekocht, bei einem zweiten Versuche im Sandbade nur anhaltend in einem ähnlichen Gefäss digerirt. Die von dem schwarzen Pulver abfiltrirte saure Flüssigkeit gab, mit frisch bereitetem Schwe-

felwasserstoffwasser versetzt, einen Niederschlag, der deutlich aus *zwei* verschieden gefärbten Schichten bestand; nämlich zu unterst zeigte sich deutlich der orangerothe Niederschlag von Schwefelantimon, und oberhalb befand sich das chocoladenbraune Schwefelzinn im Minimum. Hieraus geht aber mit Bestimmtheit hervor, dass mit dem Zinn sich gleichzeitig Antimon aufgelöst hatte, dass demnach diese angegebene Trennungsmethode beider genannter Metalle keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann. Noch bemerke ich, dass das zum Versuch angewandte Antimon sowohl wie Zinn frei von Blei waren, wie die Reactionen auf der Kohle, so wie die mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali unzweifelhaft dargethan hatten. Hr. Levol bemerkt, dass schon Chaudet vorgeschlagen habe, beide Metalle durch Behandlung mit Salzsäure zu trennen, dass aber bei einer Legirung, in welcher auf 20 Theile Zinn *mehr* als 1 Theil Antimon komme, man dieser erst einen Zusatz von Zinn beifügen müsse, um die angegebene Trennungsmethode in Anwendung bringen zu können. Hr. Levol bemerkt ferner, dass, wenn man keine Legirung, sondern nur ein *mechanisches Gemenge* beider Metalle, wie man ein solches durch Fällung mittelst Zink erhält, nach seiner Angabe behandle, man unter jeder Bedingung leicht und sicher die Trennung beider Metalle zu bewerkstelligen im Stande sei.

In beiden oben angeführten Untersuchungen waren aber etwa gleiche Theile beider Metalle als *mechanisches Gemenge* durch Zink aus ihrer Auflösung niedergeschlagen worden und dennoch zeigte die Reaction mit Schwefelwasserstoff, dass ausser Zinn auch Antimon sich aufgelöst hatte. Blättrig krystallinisches Antimon in ganzen Stückchen und eben so durch Zink aus Antimonchlorür gefälltes, höchst fein zertheiltes schwarzpulvriges Antimon gaben, mit reiner Salzsäure gekocht, eine Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoffwasser einen orangerothen Niederschlag von Schwefelantimon hervorbrachte. Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass das Antimon, mit Salzsäure gekocht, in letzterer zum Theil sich auflöst, dass demnach auf die Unlöslichkeit des genannten Metalles in Chlorwasserstoffsäure eine *quantitative* Trennungsmethode dieses Metalles von Zinn durchaus nicht begründet werden kann, wie oben schon bemerkt wurde.

XLVI.
Notiz über das Vorkommen der Phosphorsäure in Gesteinen vulcanischen Ursprungs.

Von

Dr. L. Elsner.

Nach G. Fownes enthalten die plutonischen Gebilde mehr oder weniger Phosphorsäure; Hr. Prof. Kersten fand jedoch diese Säure *nicht* in der Porcellanerde von Aue, in der blasigen Lava von Niedermennig, im Basalt von Meissen, im Trass vom Vesuv.

Auch ich habe gleichfalls einige Versuche anstellen lassen, um plutonische Gebilde auf Phosphorsäure zu untersuchen; jedoch zeigte sich weder im Trass vom Lacher See, noch in einer Lava vom Vesuv, noch in einem Basalt aus Siegen die Gegenwart der Phosphorsäure. Die feingeriebenen Fossilien wurden nämlich mit Soda geglüht und hierauf nach Abscheidung der Kieselerde u. s. w. die angesäuerte und vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mittelst salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak auf Phosphorsäure untersucht. In der Lava vom Vesuv fand sich eine merkbare Menge Chlor; ich bemerke hierbei, wie ich früher auch schon auf den Chlorgehalt der Puzzolane und der vulcanischen Bomben (s. d. Journ. XXXIV. 423) aufmerksam gemacht habe. Interessant ist die Beobachtung vom Prof. Kersten, dass auch in der blasigen Lava von Niedermennig Chlornatrium sich vorfindet, daher dieselbe auch in dieser Hinsicht der Lava vom Vesuv in ihrer Zusammensetzung ähnlich ist.

XLVII.
Ueber die Ausdehnung des Eises als fester Körper.

Von

W. Struve.

(*Bulletin scient. de St. Pétersbourg.*)

Nach den Angaben von Pl. Heinrich soll die Ausdehnung des Eises als fester Körper für 80° R. 0,024512 der Länge

betragen. Diese Zahl figurirt so namentlich in Gehler's physikalischem Wörterbuche, neue Ausgabe, und in den Schumacher'schen Jahrbüchern. Wäre sie richtig, so betrüge die Längenänderung des Eises mehr als das 7fache gegen die des Zinks, welches unter allen andern festen Körpern, und namentlich allen Metallen, die stärkste Ausdehnung hat. An der Richtigkeit der Angabe Heinrich's zweifelte ich längst, weil ihr zufolge bei einer Temperaturänderung von 20° R. die Längenveränderung des Eises nahe $\frac{1}{160}$ betragen müsste, oder circa 22 Fuss auf eine Werst Eis. Das widerspricht aber den Erscheinungen, welche unsere Eisflächen im Winter darbieten, die zwar die Thatsache der Zusammenziehung des Eises bei zunehmender Kälte über alle Zweifel erheben, aber doch keineswegs z. B. auf der Entfernung von 24 Werst zwischen der Mündung der Newa und Kronstadt eine Summe der Spalten und Verschiebungen am Ufer von über 500 Fuss darbieten, wenn plötzlich nach Thauwetter eine Kälte von über 20° R. sich einstellt. Wenn aber ein deutscher Physiker, Hr. Petzholdt, noch im Jahre 1843 aus directen Versuchen hat beweisen wollen, dass das Eis sich bei zunehmender Kälte ausdehnt, und darauf eine neue Theorie des Vorrückens der Gletscher begründete, so sieht man, dass er einen verunglückten Cabinets-Versuch gemacht hat, ohne die Erscheinungen in der Natur zu kennen, über die ihm jeder Bauer des Nordlandes hätte Auskunft geben können.

Schon seit längerer Zeit beabsichtigte ich, die Versuche über die Ausdehnung des Eises vorzunehmen, für deren vollständige Ausdehnung sich in Pulkowa alle vortheilhaften Umstände vereinigten. Die Wichtigkeit des Phänomens in Bezug auf die noch immer schwebende Frage über die Bewegung der Gletscher hat mich jetzt zur Ausführung schreiten lassen. Ich übertrug die Versuche zweien jüngeren Gelehrten unserer Sternwarte, dem Hrn. v. Schumacher aus Copenhagen und dem Mechaniker Hrn. Pohrt. Die Versuche sind bis jetzt an 2 Eiscylindern aus luftfreiem Wasser, von über 5 Fuss Länge, ausgeführt worden und gehen von —1° R. bis auf —22° R. Vorläufig berechnet sind nur erst die Schumacher'schen Versuche, bei welchen die Differenzen der mittlern Temperatur in den 3 Hauptreihen auf 15,85°, 13,21° und 15,65° gehen. Diese Rechnung hat gegeben:

1) Die Ausdehnung für 80° R. = 0,00529 aus der 1. Reihe.
532 - - 2. -
529 - - 3. -

Mittel: 0,00530.

2) Sehr nahezu ist die Ausdehnung von — 1° bis — 22° durch alle Grade des Thermometers eine gleichförmige.

3) Es ist also der Coëfficient von Pl. Heinrich 0,024512 gänzlich falsch und gegen 5 mal grösser als unsere Versuche ihn geben.

Die Versuche gehen noch fort. Sowie sie geschlossen sind, werde ich der Academie die beiden Arbeiten der Herren Schumacher und Pohrt vorlegen, nebst den aus beiden gefolgerten Schlüssen.

XLVIII.

Kalk von Dolomit auf trocknem Wege zu unterscheiden.

Von

v. Zehmen.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, Kalk und Dolomit vor dem Löthrohre von einander zu unterscheiden. Es ist bekannt, dass diess bis jetzt nicht möglich gewesen ist und dass man, um beide Gesteine zu unterscheiden, zur Untersuchung auf nassem Wege seine Zuflucht nehmen musste.

Die mir bekannten Lehrbücher über Erkennung der Mineralien vor dem Löthrohre geben nichts Ausreichendes in dieser Beziehung an die Hand, und doch schien mir die leichte und rasche Erkennung dieser beiden so wichtigen und verbreiteten, von einander so verschiedenen Mineralien, von deren richtiger Erkennung oft die Beurtheilung ganzer Formationen abhängen kann, keineswegs unwichtig.

Nachdem ich alle bekannten Reagentien erfolglos erschöpft hatte, um durch Schmelzung u. s. w. auf unterscheidende Data zu kommen, kam ich auf den Gedanken, ob nicht vielleicht eine

Unterscheidung beider Mineralien durch andere physikalische Merkmale möglich sei, zu welcher Meinung ich mich durch das so verschiedene Volumgewicht der Kalk- und Talkerde, welches einen ganz verschiedenen Aggregatzustand beider Körper unzweifelhaft macht, vollkommen für berechtigt hielt.

Ich verfuhr bei dem kleinen Experiment in folgender Weise:

Ich pulverisirte das fragliche Mineral *möglichst* fein, brachte darauf das Pulver auf ein Streifchen Platinblech, in welches ich eine kleine Vertiefung eingedrückt hatte, und setzte es auf mehrere Minuten, bis ich sah, dass die Glühung vollständig und durchgehend war, der Spiritusflamme (ohne Beihülfe des Löthrohrs) aus.

Ich kam dadurch zu dem Resultate, dass

das *Kalkpulver* eine leicht zusammenhängende Masse bildete, welche beim vorsichtigen Abwerfen vom Platinblech nicht ganz zerbröckelte; ausserdem zeigte das Pulver Tendenz zur Adhäsion an dem Platin, von dem es nur durch eine leise Erschütterung gelöst werden konnte;

das *Dolomitpulver* bildete nach der Glühung *keine* zusammenhängende Masse, sondern fiel, wie es gewesen, als lockeres Pulver vom Platin; bei manchen Dolomiten zeigte sich ein lebhaftes Aufsteigen von Fünkchen während der Glühung, wahrscheinlich hervorgebracht durch das lebhafte Entweichen der Kohlensäure aus der Talkerde, wodurch Theilchen von dieser in der Flamme mit emporgehoben wurden.

Muthmaasslich treten diese Erscheinungen nur bei dem Zutritt der Talkerde zur Kalkerde in gewisser Proportion in's Leben, was freilich einzig durch quantitative Untersuchungen festgestellt werden kann; unverkennbar ist sie aber in derjenigen Proportion der Kalk- und Talkerde, wo wir das vorliegende Gestein nicht mehr *Kalk*, sondern *Dolomit* zu nennen pflegen, wo gleiche Atome der beiden kohlensauren Salze darin enthalten sind.

Ich hielt die Veröffentlichung dieser Wahrnehmung sowohl für Chemiker als Mineralogen für nicht ganz unwichtig, da sie von Ersteren zu vorläufiger Untersuchung, von Letzteren zu ausreichender Erkennung fraglicher Gesteine an Ort und Stelle mit

Leichtigkeit benutzt werden kann. Eine weitere Feststellung über die procentisch erforderliche Beimischung der Talkerde zu Hervorbringung der angeführten Erscheinung bleibt späterer Ermittelung vorbehalten.

Auf die angegebene Weise wurden nun folgende, bereits auf nassem Wege erkannte Kalke und Dolomite untersucht, wobei die angegebenen Unterscheidungsmerkmale durchgehends bestätigt wurden:

1) Wiltitzer Kalk.
2) Urkalk von Maxen (sowohl in der Varietät als Kalkspath wie als körniger und dichter Kalk).
3) Kalknieren, wie sie im Lehm der Lommatzscher Gegend vorkommen.
4) Jurakalk von Thumbach.
5) Alpenkalk von Inspruck von der Martinswand.
6) Kalkschiefer von Elsterberg.
7) Kalkschiefer von Maxen (wo der etwas losere Zusammenhalt des Pulvers auf einigen Talkerdegehalt schliessen liess).
8) Werdauer Kalk (eigentlich Dolomit).
9) Zechsteindolomit von Paschkowitz bei Mügeln.
10) Zechsteindolomit von Zschochau.
11) Marmor von Bärloch.

Zu No. 10 und 11 fehlt bis jetzt die Controle auf nassem Wege.

12) Kalk aus Pohl im Voigtlande.
13) Kalk aus Liebau im Voigtlande.
14) Kalk ohnweit Rübeland im Harz.
15) Kalk von Raschau (eigentlich Dolomit).
16) Kalk von Kostenblatt (Dolomit).
17) Arragonit von Schichhof in Böhmen.
18) Dolomit vom Brenner.
19) Kalkspath aus Wolkenstein.
20) Marmor von Predazzo (Petzholdt's Predazzit), als Dolomit erkannt.
21) Kreide von Rügen.
22) Kalk von Ranstock in Böhmen.
23) Kalk vom Pass Klamm.
24) Rother Kalk von Braunsdorf.

25) Grauer Kalk von Braunsdorf (als Dolomit erkannt).
26) Kalk von Lengefeld im Erzgebirge (als Dolomit erkannt).
27) Kalk von Blankenstein.
28) Kalk aus dem Todtliegenden des Windberges.
29) Kalksandstein von Torbole.
30) Kalk von Wildenau.
31) Dolomit von Santa Agatha.

Diese Reihe könnte zwar noch vervielfältigt werden, doch hoffe ich, man wird aus den mitgetheilten Fällen wenigstens viel ersehen, dass die von mir oben angeführten Unterscheidungskennzeichen der Kalke und Dolomite durchaus nicht zufällige sind.

Fasst man die Ergebnisse meiner Untersuchungen noch in Kürze zusammen, so ergiebt sich als Resultat der

Kalkuntersuchung:

1) Zusammenhalt des Pulvers nach der Glühung.
2) Tendenz zur Adhäsion am Platin.
3) Intensiveres Glühen, welches nicht so rasch als beim Do mit aufhört.
4) Ruhiges Verhalten des Pulvers während der Glühung.

Dolomituntersuchung:

1) Zerfallen des Pulvers nach der Glühung.
2) Wenig oder keine Tendenz zur Adhäsion.
3) Wenig intensives Glühen, augenblickliches Aufhören d selben, sobald die Probe etwas vom Feuer entfernt wi ohne Aufleuchten.
4) Mehr oder weniger lebhaftes Aufblähen des Pulvers w rend der Glühung.

XLIX.

Einwirkung von Goldchlorid auf unterschwefligsaures Natron.

Von

M. J. Fordos und ***A. Gélis.***

(*Annales de Chimie et de Physique.* 3. *Série.* *Avril* 1845.)

Wir haben in einer Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die nwirkung der schwefligen Säure auf die Metalle“ (in der *Revue ientifique*, *Tom. XIV. p.* 113) die Erscheinungen bekannt geacht, welche eintreten, wenn man die Lösungen solcher Metalle, e Sauerstoff abgeben können, auf unterschwefligsaure Salze rken lässt.

Wenn man die Lösung von Eisenchlorid in eine Lösung von terschwefligsaurem Natron giesst, so erhält man neben Eisenlorür die neue Säure des Schwefels, die wir zweifach-geschwelte Unterschwefelsäure genannt haben, so wie es sich aus der lgenden Formel ergiebt:

$$_2 Cl_3 + 2 (S_2 O_2, Na O) = S_4 O_5, Na O + Cl, Na + 2 (Cl Fe).$$

In derselben Arbeit haben wir gezeigt, dass diese Säure sich enfalls bei der Einwirkung der Kupferoxydsalze auf unterhwefligsaure Salze bilde. Es schien uns von Nutzen, zu prüfen, das Goldchlorid ähnlich wie das Eisenchlorid wirke, und diese tersuchung ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. nehin sind die hier zu betrachtenden Verbindungen schon in treff ihrer Anwendung für die Daguerre'schen Bilder von teresse, in sofern man dazu ein bestimmtes Verhältniss der Löngen von Goldchlorid und unterschwefligsaurem Natron vorgehrieben hat.

Die Natur dieser Verbindung ist völlig unbekannt und wir ften, durch ein genaues Studium derselben auch hier manche, i deren Anwendung eintretende Uebelstände zu beseitigen.

Um diese Flüssigkeit, deren Bereitung und Anwendung von zeau angegeben ist, zu erhalten, löst man einerseits 1 Grm. ldchlorid in 500 Grm. reinem Wasser und andererseits 3 Grm. ystallisirtes unterschwefligsaures Natron in derselben Menge asser. Man giesst nun nach und nach und unter Umschütteln

die Goldlösung in die des unterschwefligsauren Natrons;
Flüssigkeit wird darauf roth, aber bald wieder farblos. Es
delt sich nun darum, nachzuweisen, ob in dieser Lösung
Chlornatrium und ein Doppelsalz von unterschwefligsauren
tron und einem Goldoxyd existire, oder ob nicht vielmehr
Goldchlorid oxydirend auf die unterschweflige Säure wirke
hier, wie in ähnlichen anderen Fällen, die Ursache der Ent
hung von zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Na
neben anderen Producten sei.

Die so dargestellte Flüssigkeit ist farblos, was schon ve
then lässt, dass sie kein Goldoxydsalz enthalte. Nimmt man
ses vor der Hand als erwiesen an, so kann man sich leicht
zeugen, dass hierbei nicht Schwefelsäure gebildet wird,
der Barytniederschlag, den diese Flüssigkeit mit Chlorba
giebt, ist in Salzsäure löslich; es lässt dieses mithin auf eine
dere Oxydationsstufe des Schwefels schliessen, zumal da
Flüssigkeit so leicht veränderlich ist, dass man sie nicht
Zersetzung selbst im leeren Raume abdampfen kann. Sie
indessen, nach obiger Vorschrift dargestellt, zu verdünnt,
die Analyse geeignet zu sein, zumal da man sie nicht durch
dampfen concentriren kann; wir haben daher die beiden Sal
geringen Mengen Wasser auf einander wirken lassen.
Flüssigkeit der Art wird reichlich durch Alkohol von 40° ge
Die bei der concentrirten Lösung stattfindende Reaction ist
selbe als bei der verdünnten, nur muss man mit grösserer
sicht verfahren und nicht früher fortfahren, Goldchlorid hi
zufügen, bis die Flüssigkeit jedesmal farblos geworden ist,
sonst ein brauner Körper, den man nur schwer entfernen
entsteht, der durch Einwirkung des Goldchlorids auf die be
gebildete Verbindung entsteht.

Untersuchung des durch Weingeist erhaltenen Niederschla

Dieser Niederschlag ist ein Gemenge mehrerer verschied
Salze; im Wesentlichen ist er dasjenige Salz, welches wir
schreiben wollen, aber dieses enthält veränderliche Mengen
fast sämmtlichen Salzen, die in der darüber befindlichen Flü
keit enthalten sind. Um es zu reinigen, muss man es wieder
in wenig Wasser lösen und mit absolutem Weingeist fällen.
Salz, welches wir untersuchten, war auf diese Weise 5 m

…t, oder vielmehr so oft als sich die nach jeder Fällung be-
…te Menge Gold noch abänderte.

Dieses Salz ist vollkommen farblos, krystallisirt in Nadeln; …t in starkem Weingeist unlöslich, in gewöhnlichem nur wenig …ich, aber sehr leicht ist es in Wasser löslich. Es schmeckt …

Die wässerige Lösung dieses Salzes hat alle die Eigenthüm-…keiten der Fizeau'schen Flüssigkeit, und Hr. Lenebours, …cher die Wirkung beider mit grosser Sorgfalt verglichen hat, …t der Lösung unseres Salzes, der Fülle des Tons halber, …he sie den Bildern ertheilt, den Vorzug.

Dieses Salz ist nun der in der Fizeau'schen Flüssigkeit …kende Bestandtheil, befreit von allen dabei unwesentlichen …fen.

Beim schwachen Erhitzen im Glasrohre giebt dieses Salz …ser ab, dann Schwefel und schweflige Säure; es hält dem-…h Krystallwasser, aber dieses kann nicht durch eine Tempe-…r von 100° ausgetrieben werden. 1 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes zwei Stunden lang einer Temperatur von …° ausgesetzt, veränderte sein Gewicht gar nicht. Bei 150 … 160° wird es schwach gelblich, aber ohne eine merkliche …setzung zu erleiden. Wir konnten bei dieser Temperatur …4 und selbst 0,070 Wasser austreiben, aber dieser Verlust …de, wenn wir das Salz der Luft aussetzten, wieder aufge-…men.

Die Schnelligkeit, mit welcher dieses Salz sein Krystallwas-… wieder aufnimmt, macht die Bestimmung desselben schwierig. … Salz verändert sein Gewicht in jedem Augenblicke, und nach … Stunden hat es seinen Wassergehalt vollkommen wieder auf-…ommen.

Erhitzt man es stark im Platintiegel, so hinterlässt es Gold … schwefelsaures Natron ohne alle Spur von Chlornatrium. Die-… Verhalten giebt einen leichten Weg der Analyse des Salzes.

Mit Salpetersäure behandelt, giebt es unter lebhafter Einwir-…g rothe Dämpfe, es schlägt sich metallisches Gold nieder; … Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure, aber durchaus keine …äure.

Schwefelwasserstoff und die alkalischen Schwefelverbindun-… geben einen gelbbraunen Niederschlag in der Lösung.

Die Bestandtheile des Salzes sind hiernach: Gold, Schwefel und Natron; es enthält keine Chlorverbindung. Das Verhältniss derselben lehrt die folgende Analyse:

1) 1 Grm. Salz wurde im Platintiegel geglüht; der Rückstand gab nach der Behandlung mit Wasser 0,374 Grm. metallisches Gold und 0,407 schwefelsaures Natron.

2) 1 Grm. Salz, mit Salpetersäure behandelt, gab einen Niederschlag von 0,373 Grm. Gold und aus der davon getrennten Flüssigkeit mit Chlorbaryum 1,774 schwefelsauren Baryt = 0,2433 Schwefel.

Diese Versuche wurden vielfach wiederholt; mehr als 10 verschiedene Proben gaben dasselbe Resultat und führen zu den folgenden Zahlen:

	Gefunden.	Nach der unten angeführten Formel berechnet.
Au	= 37,35	37,56
S_8	= 24,23	24,71
Na_3	= 17,85	17,72.

Unter der Voraussetzung, dass der Schwefel als unterschweflige Säure, das Gold als Oxydul darin vorhanden sei, und das Wasser durch den Verlust berechnend, erhält man die folgende Formel:

$$AuO, S_2O_2 + 3(S_2O_2, NaO) + 4HO,$$

deren berechnete Werthe mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Wir wollen nun einen Versuch näher mittheilen, wodurch man das Verhältniss, in dem der Schwefel und das Gold in dem Salze existiren, einsehen kann. Wir haben in der frühern Abhandlung angegeben, dass die unterschwefligsauren Salze Jod aufnehmen und die neue Säure S_4O_5, △O entstehen lassen, und dass dabei für jedes Aequivalent des angewandten unterschwefligsauren Salzes ein halbes Aeq. Jod aufgenommen wird.

Versetzt man nun die Lösung unseres Salzes genau mit der Lösung von Jod in Weingeist so lange, als es ohne Färbung der Flüssigkeit aufgenommen wird, so ist die verbrauchte Menge Jod genau diejenige, welche zur Ueberführung des Schwefels, vorausgesetzt, dass er als unterschweflige Säure im Salze existirt, in zweifach-geschwefelte Unterschwefelsäure erfordert wird.

Weitere Untersuchung der Flüssigkeit zeigte uns, dass sie zweifach-geschwefeltes unterschwefelsaures Natron enthalte.

I. 2 Grm. Salz absorbirten 0,95 Jod aus der Weingeistlösung.

II. 1 Grm. absorbirte 0,485.

III. 5 Grm. Jod, in 200 Cubikcentimetern Weingeist gelöst, und 2 Grm. des Salzes erforderten 78 Abtheilungen der Gay-Lussac'schen Burette. Es enthielten 39 Cubikcentim. 0,98 Jod.

Das Mittel hieraus giebt 48,2 als die von 100 Grm. Salz absorbirte Menge Jod. Nach der Formel sind 47,7 erforderlich.

Dieses Salz verhält sich mithin wie ein unterschwefligsaures. Es enthält ferner das Gold als Oxydul. Denn fügt man zu seiner Lösung Jod, in Weingeist gelöst, hinzu, so bildet sich kein Niederschlag. Sobald man aber die Lösung mit viel Wasser verdünnt, so sieht man unmittelbar Goldjodür niederfallen, welches eine schön und rein gelbe Farbe besitzt, aber nach kurzer Zeit zersetzt sich dieses durch das in der Lösung befindliche Jodnatrium in metallisches Gold und Goldjodid, eine Zersetzung, die der Eine von uns schon früher studirte.

Die Fällung des Goldjodürs ohne freies Jod zeigt, dass sie von einer Wechselzersetzung eines Goldoxydulsalzes und einer Verbindung des Jods mit einem Alkali hervorgeht, welche in diesem Falle nur bei Gegenwart von Wasser eintritt. Die Reaction des Jods auf das Goldsalz zeigt die folgende Gleichung:

$$J_2 + S_2O_2, AuO, 3(S_2O_2NaO) = AuJ + NaJ + 2(S_4O_5NaO).$$

Bei allen diesen Betrachtungen haben wir dieses Salz als ein unterschwefligsaures Goldoxydul- und Natrondoppelsalz angesehen; alle eben angegebenen Versuche deuten darauf hin, indessen kann man dasselbe auch noch auf andere Weise betrachten. Denn schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnchlorür und Oxalsäure vermögen in dieser Verbindung nicht das Gold nachzuweisen. Es sind aber nicht allein die Eigenschaften des Goldes darin verlarvt, sondern auch manche von denen der unterschwefligen Säure. So zersetzt nur die Salpetersäure dieses Salz in der Kälte; Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, so wie die Pflanzensäuren kann man ohne Absatz von Schwefel und ohne Entwickelung von schwefliger Säure hinzusetzen. Andererseits giebt zu der Lösung hinzugesetztes Chlorbaryum eine ein wenig lösliche Verbindung, welche aber durch Weingeist vollständig ge-

fällt wird und als ein gallertartiger Niederschlag erscheint; ... ein entsprechendes Barytsalz, welches dem Natron äquivalente Mengen Baryt enthält.

Behandelt man dieses Salz mit äquivalenter Menge Schwefelsäure, so scheidet sich der Baryt vollständig als schwefelsaurer Baryt ab und man erhält das entsprechende Doppelsalz des ... schwefligsauren Goldoxyduls mit Wasser, eine nicht krystallisirbare, sehr saure und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständige Verbindung.

Die Auflösungen der Metalle der letzteren Ordnungen g... keine analogen Verbindungen, sie zersetzen das Salz vollständig; wir halten uns bei dieser Thatsache nicht länger auf, weil wir vorgenommen haben, sie in einer besonderen Abhandlung zu bearbeiten.

Untersuchung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit.

Die Mutterlaugen, aus welchen man das Salz mit Weingeist ausgefällt hat, was wir abgehandelt haben, giebt bei geeignetem Abdampfen Krystalle von Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und einen Schwefelabsatz. Ausserdem entwickelt sich schweflige Säure. Diese verschiedenen Producte zeigen, dass, unabhängig vom Goldsalze und vom Chlornatrium, in der Flüssigkeit zweifach-geschwefeltes unterschwefelsaures Natronsalz existirt, das man seiner leichten Zersetzbarkeit halber nicht isoliren kann. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, schien es uns von Nutzen zu sein, die reagirenden Quantitäten der Salze selbst zu bestimmen und auf diese Weise den ersten Ausdruck der Gleichung direct zu bestimmen. Zu dem Ende setzten wir die Goldlösung zu einem bekannten Gewichte von unterschwefligsaurem Natron, wobei wir nach jedesmaligem Zusatze die Lösung durch Umschütteln bewirkten. Die Färbung durch die Goldlösung verschwindet nach jedem Zusatze; wir beendigten die Operation, als die Färbung anfing constant zu bleiben. Bei der Berechnung unserer Resultate fanden wir, dass ein jedes Aeq. Gold, welches man im Zustande von Chlorid anwendet, 8 Aeq. unterschwefligsaures Natron erfordert. Um genaue Resultate zu erzielen, muss man sehr verdünnte Lösungen anwenden, sonst ist es schwer, den Sättigungspunct genau zu treffen. Trotz d...

[illegible]ierigkeiten halten wir diese Methode für beweisend, weil [illegible]bei zweimaliger Darstellung sehr gute Resultate erhielten.

Jedes Grm. Gold erfordert 5 Grm. unterschwefligsaures Na-[illegible], was fast genau den von Fizeau in seiner ersten Abhand-[illegible] angegebenen Mengen entspricht. Diese Angabe schreibt [illegible] 1 Grm. Goldchlorid 3 Grm. unterschwefligsaures Salz vor und [illegible]uss dabei ein kleiner Ueberschuss von unterschwefligsaurem [illegible] in der Flüssigkeit sein.

Es ist demnach ausgemacht, dass die Einwirkung des Gold-[illegible]rids auf unterschwefligsaures Natron in folgender Gleichung [illegible]edrückt werden kann:

$$[illegible] (S_2O_2, NaO) + AuCl_3 + 4(HO) = 2(S_4O_5, NaO) + S_2O_2, AuO, 3(S_2O_2 NaO), 4(HO).$$

Es bildet sich demnach zweifach-geschwefeltes unterschwe-[illegible]saures Natron. Dieses ist bei der Befestigung der Daguerre'-[illegible]en Bilder unthätig, es ist vielleicht sogar nachtheilig, da es so [illegible]ht Schwefel fallen lässt, und die Ursache der schwarzen Flek-[illegible], die man so oft selbst bei den besten Bildern beklagt. Der-[illegible]e Umstand bedingt auch wahrscheinlich die Zersetzung der [illegible]eau'schen Flüssigkeit nach längerer Zeit. Alle, welche [illegible] häufig umgehen, wissen, dass man sie kaum einen Monat [illegible]ewahren kann. Durch diesen Umstand ist ein jeder, der aus [illegible]haberei sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, gezwungen, [illegible] diese Flüssigkeit selbst zu bereiten, was, wenn schon es für [illegible]bte leicht, nicht für Jedermann ohne grosse Schwierigkeiten [illegible]führbar ist, da man sich genau an Fizeau's Vorschrift halten [illegible] reine Präparate anwenden muss, die im Handel nicht immer [illegible]aben sind.

Wir halten es daher für zweckmässig, statt der Fizeau'schen [illegible]igkeit eine Lösung unseres Salzes anzuwenden. Es genügt, [illegible] Grm. dieses Salzes in 1000 Grm. Wasser zu lösen. Dieses [illegible] das Verhältniss für diejenige Lösung, welche Hr. Lene-[illegible]urs zur Probe anwandte. Schliesslich machen wir noch auf [illegible] Vortheil aufmerksam, dass man dieses Salz leicht in solchen [illegible]ntitäten mit sich führen kann, die enorme Massen jener Flüs-[illegible]keit ersetzen.

In dieser Abhandlung haben wir die ersten Resultate der [illegible]wirkung des Goldchlorids auf unterschwefligsaures Natron [illegible]ehandelt; wenn Goldchlorid auf die Verbindung, die wir ab-

gehandelt haben, weiter einwirkt, so entstehen daraus n
andere Producte.

Unter diesen haben wir schon einen braunen Körper genau
der in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich ist, und der reic
an Gold zu sein scheint, als unser unterschwefligsaures Dop
salz.

Diese Verbindung kann sich von selbst in Schwefelgold
wandeln, wenn man das Goldchlorid in zu grosser Menge an
det, und endlich zerstören sich diese beiden Producte bei ei
sehr grossen Ueberschusse von Goldchlorid, und es bleibt in
Flüssigkeit nur Schwefelsäure und metallisches Gold.



L.

Neue Haloïd-Doppelsalze.

Von

Poggiale.

(*Comptes rendus par Laurent et Gerhardt, Avril et Mai* 18

Der Academie der Wissenschaften überreichte Pogg
eine Abhandlung über mehrere Haloïd-Doppelsalze und
Verbindungen eines Haloïdsalzes mit einem Sauerstoffsalze.

Antimonchlorür-Salmiak.

Das Antimonchlorür verbindet sich in zwei Verhältnisse
Salmiak. Giesst man in die Lösung dieses letztern Salzes
monchlorür, so löst sich dieses bis auf eine schwache, von
Oxychlorür herrührende Trübung. Dampft man bei sehr
der Wärme ab, so erhält man rechtwinklige Prismen, best
aus:

$$3\,(N_2H_6,\ H_2Cl_2) + Sb_2Cl_6 + 3\,(H_2O),$$

und wenn man die Mutterlauge langsam weiter eindampf
bilden sich Würfel oder Pyramiden-Würfel, die schon von
quelain beschrieben sind; ihre Zusammensetzung ist:

$$2\,(N_2H_6,\ H_2Cl^2) + Sb_2Cl_6 + 2\,H_2O.$$

Beide Salze sind farblos und durchsichtig. Der Luft
setzt, werden sie gelb und trübe, sie halten sich aber

ockner Luft und in der Mutterlauge, in welcher sie sich gebildet iben. Grössere Mengen Wasser zersetzen das Salz.

Antimonchlorür - Chlorkalium.

Ein zerfliessliches, an der Luft gelb werdendes und durch 'asser zersetzbares Salz. Hitze zersetzt es ebenfalls. Es kryallisirt blättrig; Zusammensetzung:

$$3\,(K\,Cl_2) + Sb_2\,Cl_6.$$

Die Mutterlauge, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, ebt noch Würfel *):

$$2\,(K\,Cl_2) + Sb_2\,Cl_6.$$

Antimonchlorür - Chlornatrium.

Krystallisirt blättrig; Zusammensetzung:

$$3\,(Na\,Cl_2) + Sb_2\,Cl_6.$$

Antimonchlorür - Chlorbaryum.

Verdünnte Lösung von Chlorbaryum giebt mit Antimonchlor keine Verbindung; die Salze trennen sich beim Abkühlen, das hlorbaryum krystallisirt für sich in Tafeln, das Antimonchlorür rsetzt sich mit dem Wasser. Man muss die Lösung des Chlorryums vor dem Zusatze von Antimonchlorür concentriren, man hält dann feine sternförmig gruppirte Nadeln von:

$$2\,Ba\,Cl_2 + Sb_2\,Cl_6 + 5\,H_2O.$$

Eben so verbindet sich dieses Antimonchlorür mit den Chlorerbindungen des Strontiums, des Calciums und des Magnesiums.

Zinnchlorür - Salmiak.

Zinnchlorür giebt mit Salmiak schöne Nadeln in Bündelform, ie sich an der Luft halten und durch Wasser zersetzt werden. iese Verbindung enthält **):

$$2\,N_2H_6,\ H_2\,Cl_6 + Sn\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

Zinnchlorür - Chlorkalium.

Direct erhalten, schöne lange Nadeln; Zusammensetzung:

$$2\,K\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 + 3\,H_2O.$$

*) Auch dieses Salz hat schon Jacquelain erhalten.

**) Berzelius hat ein Salz kennen gelehrt, welches nach der Analyse on Apjohn $(N_2H_6,\ H_2Cl_2) + Sn\,Cl_2 + H_2O$ ist.

Zinnchlorür-Chlorbaryum und *Zinnchlorür-Chlorstrontium.*

$$Ba\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 + 4\,H_2O,$$
$$Sr\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 + 4\,H_2O.$$

Chlornatrium-Chlormagnesium.

$$2\,Mg\,Cl_2 + Na\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Jodsilber-Jodammonium.

Durch Wasser zersetzbar:

$$2\,(N_2H_6,\ H_2J_2) + Ag\,J_2.$$

Jodblei-Jodnatrium.

Krystallisirt in glänzenden Flittern, wird erhalten durch Vermischen einer heissen Jodblei-Lösung mit Jodnatrium und Stehenlassen an einem heissen Orte *):

$$Na\,J_2 + 2\,Pb\,J_2.$$

Jodzink-Jodkalium.

Prismatische Krystalle, farblos, sehr löslich und sehr zerfliesslich **):

$$K\,J_2 + Zn\,J_2.$$

Chlorblei-Jodblei.

Man erhält es durch Vermischen einer Chlorblei-Lösung mit Jodnatrium oder auch durch Auflösen von Jodblei in Salmiak. Beim Erkalten giebt die Flüssigkeit gelbe Krystalle, welche nadelförmig erscheinen und die folgende Zusammensetzung haben ***):

$$Pb\,J_2 + 2\,Pb\,Cl_2.$$

Dampft man die Flüssigkeit, die bei der zweiten Darstellungsweise übrig bleibt, weiter ab, so erhält man folgendes Salz:

$$Pb\,J_2 + 2\,(N_2H_6,\ H_2Cl_2) + 2\,H_2O.$$

Dieses Salz krystallisirt ausgezeichnet. Die Krystalle sind ästige Nadeln, äusserst fein, und bilden, indem sie von einem

---

*) Becquerel erhielt auf galvanischem Wege seidenglänzende Krystalle, eine Verbindung von Jodblei und Jodnatrium.

**) Schon von Rammelsberg beschrieben, welcher aber die Formel $K\,J_2,\ 2\,Zn\,J_2$ aufstellt.

***) Labouré hat dieses Salz durch Behandlung von Jodblei mit siedender Salzsäure erhalten, aber nicht analysirt.

gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehen, schöne seidenglänzende Anhäufungen. Das Salz wird an der Luft gelb, eben so bei Berührung mit Wasser, wodurch es zersetzt wird.

Chlorblei-essigsaures Bleioxyd.

Man erhält es durch Behandeln von drittelsaurem essigsaurem Blei mit Chlorblei in der Wärme, wozu man später einen schwachen Zusatz von Essigsäure macht. Man verdampft bei gelinder Wärme; beim Abkühlen setzen sich Nadeln des Salzes von folgender Zusammensetzung ab:

$$Pb\,Cl_2 + 5\,(Pb\,O\,Ac) + 15\,H_2O.$$

Diese Formel ist nach Gerhardt nicht wahrscheinlich.

Jodblei-kohlensaures Bleioxyd.

Man digerirt kohlensaures Bleioxyd mit einer Lösung von Jodblei, worauf man die entstandene unlösliche Verbindung so lange mit Jodblei-Lösung kocht, als dieselbe noch Jodblei abgiebt. Dieses Doppelsalz ist gelb, in Wasser unlöslich und enthält:

$$Pb\,J_2 + Pb\,O,\ CO_2.$$

LI.

Ueber das Ausziehen des schwefelsauren Natrons und Kali's aus dem Meerwasser.

Von

M. Balard.

(*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Tom. XIX.*)

Das Meerwasser ist von den Chemikern wegen seiner wichtigen Rolle in der Erdkunde vielfach untersucht worden. Ich selbst habe stets auf eine genaue Untersuchung seiner Bestandtheile mein Augenmerk gerichtet, gleich viel, ob man die Flüssigkeit, welche das Becken der Meere ausfüllt, als eine Mutterlauge der ursprünglichen Auflösung, aus der unser Festland sich abgesetzt hat, betrachtet, oder ob man das Meer für den Behälter ansieht, welcher die löslichen Bestandtheile, die der Erdboden durch das beständige Auswaschen der Regenwasser verliert, aufnimmt und ansammelt.

Es ist bekannt, dass in Folge einer solchen Untersuchung das Brom von mir entdeckt wurde. Ich untersuchte bei dieser Gelegenheit die Concentration der Meerwasser in den Salzwerken des Südens, ich bestimmte die ungeheure Wassermenge, welche jährlich auf ihrer Oberfläche verdunstet, und kam auf den Gedanken, dass sie eine natürliche Mächtigkeit besässen, deren gewerbliche Bedeutung man bis dahin verkannt hatte.

Ich las im Murray, dass in England die im Grossen ausgeführte Verdunstung des Meerwassers wenig oder gar nichts von schwefelsaurem Natron lieferte, während meine Versuche zu der Hoffnung berechtigten, auf diesem Wege ungeheure Massen davon darzustellen. Wollaston wies das im Meerwasser enthaltene Kali nach, freilich in beinahe nur mikroskopischen Verhältnissen; dennoch ahnete ich das Mittel, diese so geringen Quantitäten dergestalt zu vermehren, dass sie für alle Bedürfnisse der Gewerbe ausreichen könnten. Es schien mir diess auf die wohlfeilste Weise dadurch möglich, dass ich einfache Temperatur-Wechsel und Flächen, welche bis dahin ausser Acht gelassen waren, benutzte. Durch die Art der Arbeit selbst, für die sie zurecht gemacht werden, erfolgt eine Verbesserung der Umgegend, für die sie eine fortwährende Quelle von schädlichen Ausdünstungen sind.

Seitdem beschäftigte mich die Lösung dieses Problems mit seinen mir vorschwebenden wichtigen Resultaten so leidenschaftlich, dass es fast alle meine Zeit, Kräfte und Gedanken in Anspruch nahm.

Wenn man die Salzwerke nur aus der Beschreibung der westlichen kennt, so macht man sich von der Ausdehnung und Bedeutung einiger von diesen Anstalten eine sehr unvollkommene Vorstellung; denn im südlichen Frankreich haben mehrere eine Verdunstungs-Fläche von beinahe 200 Hectaren*). Die Wassermenge, welche auf diesen zweckmässig angelegten Flächen, ich möchte sagen, fast ohne Kosten verdunstet, ist sehr beträchtlich; sie kann aber aus der Salzigkeit des Meeres, aus der Fläche und aus der in einem Jahre gewonnenen Salzmasse leicht berechnet werden.

Das Salzwerk, über welches meine Versuche angestellt sind, lieferte bei einer Fläche von 200 Hectaren jährlich 20 Millionen Kilogramme Salz. Da nun das verdunstete Wasser für das Cu-

*) *Fast 800* preussischen Morgen.

bikmeter nicht mehr als 25 Kilogramme Salz enthält, so folgt daraus, dass in dem Verlaufe eines Jahres auf der Fläche dieses einzigen Salzwerkes die ungeheure Menge von 800,000 Cubikmetern Meerwasser bei 40 Centimetern Tiefe verdunstet.

Das Wasser, welches durch diese Verdunstung sein Seesalz verliert, nimmt an Volumen mehr und mehr ab und wird endlich zur Mutterlauge. In dieser concentriren sich die Stoffe, welche das Meerwasser in geringem Verhältnisse enthält; unter ihnen findet sich besonders die schwefelsaure Talkerde in ziemlich bedeutender Menge vor. Ich dachte sie jedoch nach der Angabe von Bouillon-Lagrange und Vogel, welche eine neuere Analyse des mittelländischen Meerwassers bestätigt zu haben schien, weit bedeutender zu finden. Nach meinen Analysen betrug die Menge dieser schwefelsauren Talkerde stets nur ungefähr $\frac{1}{7}$ des in diesen Massen enthaltenen Kochsalzes, während sie sich nach früheren Arbeiten über $\frac{1}{4}$ belaufen sollte.

Diese Menge ist trotz dem noch so beträchtlich, dass, wenn durch einfache Mittel ihre vollständige Umwandlung in schwefelsaures Natron möglich wäre, der Vortheil dieser Nutzung bei dem das Kochsalz um das 15fache übersteigenden Preise des schwefelsauren Natrons auf der Hand läge. Aber es concentrirt sich in diesen Mutterlaugen nicht alles lösliche schwefelsaure Natron, welches das Meerwasser enthält; denn die löslichen kalkartigen Salze, welche bekanntlich im Meere enthalten sind, vermindern, indem sie sich während der Verdunstung als schwefelsaurer Kalk niederschlagen, das schwefelsaure Salz, welches sich in den Mutterlaugen concentrirt, beinahe um den achten Theil. Dennoch liefert diese Saline von 200 Hectaren 2,500,000 Kilogramme schwefelsaures Natron.

Die Umwandlung dieser schwefelsauren Talkerde in schwefelsaures Natron unter Mitwirkung des Seesalzes schien mir *a priori* sehr leicht ausführbar, wenn ich nur die Beobachtungen Grenn's und H. Berthier's schätzenswerthe Berichte über die Saline von Moutiers benutzte.

Die Erfahrung sollte mich aber sehr bald eines Besseren belehren. Die Abkühlung der Mutterlaugen der Salinen giebt, wenn sie bei einigen Graden unter Null vor sich geht, allerdings eine gewisse Menge schwefelsauren Natrons; aber abgesehen davon, dass eine solche Temperaturabnahme im südlichen Frankreich selten ist, so setzt sich dieses schwefelsaure Salz in den

Mutterlaugen nur in einem so geringen Verhältnisse ab, dass ich der Academie über diesen Gegenstand nichts mitzutheilen hätte, wenn es mir nicht gelungen wäre, durch Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze in Salzlösungen diese niedrigen Temperaturen, welche ich nicht erhalten konnte, entbehrlich zu machen. Ueber diesen Gegenstand werde ich mich später auslassen; zum Verständnisse des vorliegenden Stoffes ist es jedoch nothwendig, dass ich einige allgemeine Sätze im voraus anführe. Es kann nämlich, wenn zwei Salze verschiedene Säuren und Basen haben, unter denen eine zweifache Zersetzung möglich ist, die Gegenwart des einen Salzes die Löslichkeit des anderen begünstigen; im Gegentheil, wenn sie dieselbe Säure und Base haben, wenn dazu die zweifache Zersetzung unter ihnen nicht stattfindet, vermindert die Gegenwart des einen Salzes die Löslichkeit des anderen; der Fall jedoch, in welchem die Bildung eines Doppelsalzes eine neue mit besonderen Affinitäten begabte Verbindung hervorbringt, erleidet eine Ausnahme.

Auf diese Weise hindert die salzsaure Magnesia die Auflöslichkeit des Salzes, weil sie eine chlorwasserstoffsaure Verbindung, und die der schwefelsauren Magnesia, weil sie ein Talkerdesalz ist. Sie begünstigt im Gegentheil die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons, weil in diesem Falle wahrscheinlich eine zweifache Zersetzung vor sich geht. Dagegen wird die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons durch die des Kochsalzes im Ueberschuss vermindert, da dieses Salz wie jenes das Natron zur Basis hat.

Die Schlüsse für die Anwendung lassen sich hieraus leicht ableiten. Da nämlich einerseits die salzsaure Magnesia der Löslichkeit der schwefelsauren Magnesia und des Kochsalzes, unter denen die Zersetzung stattfinden soll, im Wege ist, und da sie die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons, welches man niederschlagen will, begünstigt, so muss man sie wegschaffen. Da ferner andererseits das Seesalz der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons schadet und das Niederschlagen des Körpers, den man frei erhalten will, begünstigt, so muss man dasselbe hinzufügen.

Das ganze Geheimniss beruht auf dem Ausziehen der schwefelsauren Talkerde aus den Mutterlaugen, auf der Ausscheidung des Chlormagnesiums, endlich auf der Zusetzung von überschüssigem Kochsalze.

Auf diese Weise giebt diese zusammengesetzte Auflösung, welche bei 10° unter Null schon schwefelsaures Natron liefert, bei 0° $\frac{8}{10}$ von der Menge dieses Salzes, welche man bei einer vollständigen Zersetzung der anwesenden Salze erhalten könnte. Wenn andererseits eine im Sommer zugerichtete und bis zum Winter beim Abschluss des Regens aufbewahrte Lösung ein Decimeter tief über die unermesslichen Krystallisationsbassins ausgegossen wird, so reicht eine einzige Nacht hin, um auf diesen weiten Flächen mehrere Centimeter dick krystallisirtes schwefelsaures Natron niederzuschlagen.

Die Mutterlauge wird hierauf schnell abgelassen. Da sie nämlich an salzsaurer Magnesia reich ist, so würde sie bei steigender Temperatur von dem schwefelsauren Natron einen grossen Theil wieder auflösen. Das auf diese Weise am Boden gewonnene schwefelsaure Natron wird von einer grossen Anzahl Arbeiter weggeschafft und in mächtige Haufen gebracht.

Wenn die Kälte übrigens so stark ist, dass sie den Wassern eine Temperatur von einigen Graden unter Null mittheilt, dann giebt eine Auflösung von dieser Zusammensetzung nicht allein schwefelsaures Natron; denn es liefert das Meerwasser bei einer Concentration bis 16 oder 18° der Salzwage ebenfalls beträchtliche Quantitäten dieses Salzes.

Dieses ist wasserhaltig, aber rein; es enthält keine schwefelsaure Magnesia und ist bei dieser seiner Darstellungsart begreiflicher Weise durchaus frei von überschüssiger Säure und dem Eisengehalte, welcher das schwefelsaure Natron der Fabriken zu gewissen Zwecken unbrauchbar macht.

Die löslichen schwefelsauren Salze des Meerwassers können also, wie ich anfangs behauptete, eine äusserst wohlfeile Quelle für das schwefelsaure Natron werden.

Man darf aber nicht glauben, dass diese Aufbereitungsweise sich auf die Benutzung der Mutterlaugen des Seesalzes beschränken muss und dass sie ein blosses Anhängsel dieser Fabrication ist. Es kann im Gegentheil da, wo die Oertlichkeit geeignet ist, wo die Flächen und die Dichtigkeit des Bodens eine wohlfeile Verdunstung des Meerwassers zulassen, die Verdunstung dieser Wasser, abgesehen von dem Werthe des Kochsalzes selbst, gewerblich mit grossem Vortheile ausgeführt werden. In den sogenannten eigentlichen Salinen ist das Kochsalz die Hauptsache, die Mutterlaugen

sind blosses Nebenproduct; hier werden die Mutterlaugen besonders erzielt und das Kochsalz ist ein beinahe unnützer Rückstand. Ich sage jedoch nur beinahe unnütz, denn bei der Gewinnung des schwefelsauren Natrons wendete ich es an, um mir eine Art von Ausfüllungsmaterial zu verschaffen. Das in den Wassern aufgelöste Salz krystallisirt nämlich an dem Orte, wo es sich absetzen soll, und nivelirt ohne Kosten den zu der Operation bestimmten Boden.

Ich überziehe mit dichten Lagen desselben die Flächen, auf denen sich während des Winters das schwefelsaure Natron niederschlagen soll. Auf diese Weise erfüllen sie einen doppelten Zweck. Einmal erhalten sie die Auflösung, welche dieselben mit Kochsalz vollständig gesättigt, bedeckt. Zweitens lässt sich auf diesem eigenthümlichen Boden das schwefelsaure Natron frei von erdigen Substanzen in vollkommen reinem Zustande gewinnen.

Ich habe oben gesagt, dass eine Saline mit einer Verdunstungsfläche von 200 Hectaren in den concentrirten Mutterlaugen durchschnittlich 2,500,000 Kilogramme schwefelsaures Natron liefern müsste. Diese gleichsam theoretische Zahl, welche aus dem Verhältniss des erhaltenen Salzes und aus der Analyse der Mutterlaugen durch die Barytsalze hergeleitet, ist aber um ein Bedeutendes höher als die so zu sagen praktische des schwefelsauren Natrons, welches man bis jetzt gewonnen hat. Denn die Ausbeute an schwefelsaurem Natron auf dieser Saline von 200 Hectaren beträgt aus verschiedenen Ursachen, die hier nicht angeführt werden können und auch von Tage zu Tage unbedeutender werden, bis auf den heutigen Tag nicht mehr als 600,000 Kilogramme im Mittel, also nur den vierten Theil von dem, was sie hätte liefern müssen. Hieraus ersieht man, dass dieser kaum in's Leben getretene Gewerbszweig der ausgedehntesten Verbesserungen fähig ist.

So unvollkommen derselbe auch jetzt noch ist, so kann es doch einmal dahin kommen, dass er Frankreich seinen ganzen Bedarf an schwefelsaurem Natron liefert. Denn zur Gewinnung der 50 Millionen Kilogramme, welche unser Land theils durch Verarbeitung, theils zur jährlichen Ausfuhr verbraucht, würden 20,000 Hectaren Verdunstungsfläche nöthig sein. Ein Theil ist in den vorhandenen Salinen bereits in Thätigkeit, der andere, obwohl ohne Zweifel sehr bedeutende, aber beträgt nur eine geringe

ecke von den flachen Teichen und nivelirten unfruchtbaren
ern, welche Frankreich zwischen Hyères und Perpignan besitzt.
Diese Fläche lässt sich aber vielleicht auf 5 oder 6000 Hec-
en beschränken, deren Hälfte die südlichen Salinen schon haben.
Die westlichen Salinen lasse ich hierbei ausser Rechnung,
n das Verfahren, welches ich beschrieben habe, kann bei der
rtigen Vertheilung des Grund und Bodens nicht angewendet
rden.

Man darf übrigens nicht ausser Acht lassen, dass die Anwen-
g der Chlorwasserstoffsäure immer die Fabrication einer ge-
en Menge von schwefelsaurem Natron nach dem alten Verfah-
nöthig machen wird.

Ausserdem sind die Wechselfieber, welche in den zu dieser
utzung geeigneten Gegenden so häufig sind, im Umkreise der
inen selbst ungleich seltener; die Verdunstungsräume aber
nten als Vorwerke zur leichtern Entsalzung und Absetzung des
kstandes dienen.

Bei der Fabrication des schwefelsauren Natrons kommen zwei
ingungen also in Betracht, welche an den Ufern des Mittel-
res sich auf den ersten Anblick zu widersprechen scheinen,
Wärme im Sommer nämlich und die Kälte im Winter. Die
rme fehlt im Süden nie, aber die Kälte habe ich in der That
künstlichem Wege mir verschaffen und erhöhen oder ganz ent-
ren müssen.

Die Steigerung der Kälte ist leicht zu bewerkstelligen. Man
utzt die Kälte, welche die Auflösung der schwefelsauren Mag-
ia und des Kochsalzes begleitet, und wirkt durch diese im Win-
mit kaltem Wasser auf die Temperatur ein. Wenn sie um 5°
r den Punct fällt, welchen das Wasser schon erreicht hatte,
kann sie so tief kommen, dass der Absatz des schwefelsauren
rons reichlich geschieht.

Es war schwieriger, der Kälte ganz zu entbehren; durch die
utzung einer eigenthümlichen Eigenschaft des schwefelsauren
rons wurde es mir dennoch möglich. Dieses Salz giebt näm-
bekanntlich in einer gesättigten Auflösung in der Wärme sein
ser ab. In diesem Uebergangszustande vereinigt es sich mit
ern schwefelsauren Salzen, zum Beispiel mit der Kalkerde;
ist diess die ganze Theorie des Störens. Das wasserfreie schwe-
saure Natron übt diese Wirkung, ausser auf die Kalkerde, auch

auf die schwefelsaure Magnesia. Eine Auflösung, welche d
und Kochsalz zugleich enthält, liefert durch Vermittelung
Wärme einen wahren Magnesia-Salzschlamm. Dieser vermi
sich durch die warme Auflösung, durch das Erkalten in der
cheren schwefelsauren Magnesia und im wasserhaltigen schw
sauren Natron, welches krystallisirt, und lässt so die Auss
dung dieser letztern Verbindung im reinen Zustande zu.

Es wird also, wenn die Temperatur hinlänglich fällt
Kälte, wenn die Kälte unregelmässig eintritt, Wärme angew
und durch diese so verschiedenen Methoden derselbe Zwec
reicht, nämlich die Umwandlung der schwefelsauren Salz
Meerwassers in schwefelsaures Natron auf dem Erdboden
Apparate, ohne Oefen, ohne Condensatoren, ohne Dämpf
Chlorwasserstoffsäure, ohne die Anwendung der Schwefel
endlich und des Schwefels, so dass das Verfahren um mel
die Hälfte vereinfacht wird.

Von den 23 Millionen Kilogrammen Schwefel, welche jäl
nach Frankreich kommen, werden 13 Millionen in der That
dazu verbraucht, das Seesalz, welches zur Sodafabrication
in schwefelsaures Natron umzuwandeln, und als Calcium-Oxysul
für unnütz weggeworfen. Wenn die Versuche über die Au
hung des Schwefels aus dieser Verbindung einmal ein vollstän
Resultat lieferten, so würde derselbe den übrigen Verbr
decken und das Meerwasser könnte in den Gewerben mit Vor
die Solfataren des Aetna ersetzen.

Die Sodafabrication ist jetzt so vervollkommnet und dab
einfach, dass eine Preiserniedrigung dieses alkalischen St
offenbar die bedeutendsten Folgen haben würde; es ist nich
ders denkbar, als dass den Wohlstand der Massen der Ueber
eines Productes vermehrte, welches zur Glas- und Seifenfab
tion, zum Bleichen unserer Gewebe, zum Waschen der Woll
gewendet wird und überhaupt mit den vorzüglichsten Leben
dürfnissen auf das Innigste verknüpft ist.

Schliesslich werde ich durch Zahlen und bereits erhaltene
sultate nachweisen, dass das Meerwasser das ganze Kali, wel
gewisse Künste verbrauchen, beinahe ohne Kosten zu liefer
Stande ist.

Da es unmöglich ist, das Kali durch ein billiges Verfal
aus den natürlichen unorganischen Verbindungen auszuzie

überlassen wir diess gewissermaassen den Pflanzen. Aber bei
Fortschritten der Cultur werden diese Kalisammler, welche
uns ohnehin erst nach ihrer Zerstörung in ihrer Asche liefern,
Tage zu Tage gesuchter und kostbarer. Russland übereilt
Verminderung seines Holzes, Amerika die Niederbrennung
er Wälder und man kann einen Zeitpunct absehen, da diese
den Länder die Pottaschen-Arten, denen sie den Namen gege-
haben, auf wohlfeile Weise zu liefern aufhören werden.

Wenn uns aber auch das Kali des Festlandes zu mangeln be-
nt, so haben wir im Meere eine unerschöpfliche, leicht auszu-
tende Fundgrube desselben. Man sucht es auf indirecte
ise durch Verbrennung der Seepflanzen und Ausziehung der
rec-Soda zu benutzen; das directe Verfahren auf dem Wege
Verdunstung ist aber bei weitem vorzuziehen.

In den Mutterlaugen nämlich, aus denen ich oben die schwe-
saure Magnesia zu ihrer Umwandlung in schwefelsaures Natron
schied, concentrirt sich alles Kali, welches das Meerwasser ent-
t. Die Menge desselben beträgt für das mittelländische Meer,
genommen sie träte in schwefelsaurem Kali auf, ungefähr $\frac{1}{2000}$
en Volumens.

Bei der ununterbrochen fortgesetzten Verdunstung dieser Lau-
auf dem Boden allein unter der Vermittelung der Sonnenstrah-
krystallisirt ein Salzgemisch heraus, aus welchem eine ein-
he Lösung das bekannte Salz der Chemiker ausziehen kann,
mlich das Doppelsalz der schwefelsauren Kali-Magnesia mit 6
quivalenten Wasser, wovon die obige Saline von 200 Hectaren
iesem Jahre gegen 200,000 Kilogramme geliefert hat. Diese
r enthalten 90,000 Kilogramme reines schwefelsaures Kali.

Aber diese, wenn auch beträchtliche Menge ist nur die Hälfte
der, welche die Analyse in den Laugen angiebt. Die andere
te bleibt in denselben zurück; sie könnte durch eine Abdam-
g vermittelst Feuers davon getrennt werden, wodurch sie als
ppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium erhalten würde.
will sie indessen auf anderm Wege gewinnen.

Der Besitzer einer Grube von unreiner schwefelsaurer Thon-
verschafft sich das schwefelsaure Kali, indem er seine schwe-
saure Thonerde durch Umwandlung in Alaun krystallisirt und
igt. Der Besitzer eines Werkes von unreiner Pottasche muss
rlich das Umgekehrte thun, und in Kurzem bedecken sich die-

selben Salztafeln, auf denen sich nach einander Salz, schı saure Magnesia, schwefelsaures Kali und schwefelsaures N abgesetzt haben, mit Alaun.

Sobald man das schwefelsaure Kali in grossen Mengen a Meerwasser gezogen hat, ist es leicht, dasselbe durch da liche Verfahren, welches zur Bereitung der künstlichen dient, in kohlensaures Kali überzuführen. Die Methode ist in den Vogesen bereits angewandt worden, und ich bi zeugt, dass die Fabrication der künstlichen Pottasche ei der der Soda auf gleicher Höhe stehen und in der Bereitu Salpeters, des Alauns und des Glases ein Product ersetze dessen allmähliges Verschwinden mehrere Gewerbszweige unruhigen anfing.

Die Pottasche, welche Frankreich in verschiedenen verbraucht, übersteigt, auf schwefelsaures Kali berechnet 5,000,000 Kilogramme. Da nun 200 Hectaren 180,000 können, so brauchten zur Gewinnung dieser 5 Millionen Verdunstung des Meerwassers höchstens 5—6000 Hectar stimmt zu werden. Man sieht hieraus, dass Frankreich, w seinen Bedarf an schwefelsaurem Natron einst durch das liche deckt, viermal mehr Pottasche liefern wird, als es verbraucht, und dass es umgekehrt eine grosse Menge nach Russland und Amerika auszuführen im Stande ist.

Diese Zeit ist vielleicht nicht fern und einige grosse thümer von Salinen im Süden haben dieses neue Verfahr der Saline von 200 Hectaren, von der ich gesprochen hab einer Bedachtsamkeit und Umsicht geprüft, welche ich we fernt bin, zu tadeln. Sie haben nach dieser Prüfung abe angestanden, beträchtliche Summen zusammen zu bringe jenes Verfahren auf einer Fläche von 2000 Hectaren in A dung zu bringen. Dieselbe hat ihre Thätigkeit bereits in d Jahre begonnen, wird sie aber erst im nächsten Sommer vo dig entwickeln.

Die Academie wird nach dieser Auseinandersetzung, s ich, ihr Urtheil nicht dahin abgeben, als hätte ich sie mit oder weniger gerechten Hoffnungen, mit mehr oder w glücklichem Herumtappen unterhalten wollen, sondern d sich um einen neuen Gewerbszweig handelt, welcher, kau

Leben getreten, schnell aufblüht und bereits seine Früchte zu tragen beginnt.

Denn es sei mir erlaubt, zu sagen, dass Alles diess von meiner Seite eine grosse Ausdauer und eine lange Zeit, die ich aber keineswegs für verloren halte, erfordert hat.

Die Wissenschaft scheint mir nicht blos die Aufgabe zu haben, in dem Menschen dasjenige Bedürfniss zu befriedigen, welches die edelste seiner Gaben bezeichnet, nämlich das, Alles zu erkennen, Allem bis auf den Grund nachzugehen; sie hat noch eine zweite, die ohne Zweifel weniger glänzend, aber vielleicht sittlicher, ich möchte sagen heiliger als die erste ist. Diese zweite Aufgabe besteht darin, dass sie die Herrschaft gewinnt über die Naturkräfte, dass sie mit Hülfe derselben die Production vermehrt und so die Menschen durch die Verallgemeinerung des Wohlstandes dem Verhältnisse der Gleichheit näher führt. Wenn ich sie zur dienenden Magd für die Erschaffung und Vervollkommnung dieses neuen Gewerbszweiges machte, so glaube ich darum von meinem bisher verfolgten Wege nicht abgewichen zu sein. In diesem Augenblicke, da ich für immer zu den rein wissenschaftlichen Studien, zu denen meine Neigung mich treibt, zurückkehre, bedaure ich, ich gestehe es, die Zeit nicht, welche dieser Gewerbszweig mir gekostet hat.

Schliesslich sollen die folgenden Zahlen den Gewinn, der für Frankreich daraus erwächst, nachweisen.

Die Fabrication des schwefelsauren Natrons kostet Frankreich an Schwefel und Salpeter ungefähr 2 Millionen Francs: sie wird es nicht mehr kosten.

Es erhält jährlich mehr als 3 Millionen Kilogramme Pottasche: es wird sie nicht mehr erhalten.

Vor einigen Jahren drohte ein durch List bewirkter übertriebener Aufschlag auf den Schwefel für Europa ein gewerbliches Unglück herbeizuführen: eine solche Krisis wird unmöglich sein.

Die aus dem Meerwasser gewonnene Soda und Pottasche werden, die Ausfuhr ungerechnet, in den innern commerciellen Umsatz mit einem Werthe von 8—10 Millionen Francs eintreten, welche den dem äussern Anscheine nach gleichsam enterbten Landstrichen, welche sie erzeugen, einen Theil von der Wohlhabenheit, welche die Natur ihnen scheinbar versagt hat, verleihen werden.

LII.
Ueber das Leuchten des Phosphors.

Vorgelesen in der schlesischen Gesellschaft für vaterländische C
den 18. Juni 1845.

Vom
Prof. **Fischer** in Breslau.

Zu den ausgezeichneten Eigenschaften des Phosphors, d
welche er sich von allen andern einfachen Stoffen unterschei
gehört das Leuchten desselben an der Luft. Ueber die N
dieser Erscheinung, die Bedingungen derselben, so wie übe
dabei gebildete Product, ist keineswegs Alles im Klaren und
Chemiker einer Ansicht. Bei Gelegenheit meiner Untersuc
im vorigen Winter, über das sogenannte Ozon, bei welche
auch einige Versuche über das Verhalten dieses Stoffes in a
sphärischer und in Sauerstoffluft anstellen musste, habe
manche Erscheinungen wahrgenommen, die nicht blos den
herigen Angaben, sondern auch sich selbst zu widerspre
scheinen. Ich entschloss mich daher, den Gegenstand e
neuen Untersuchung zu unterwerfen, wozu ich mir aber, un
Sicherheit die geringste Phosphorescenz noch wahrnehme
können, ein vollkommen finsteres Gemach in dem Laborato
einrichten musste, was erst medio April zu Stande kam. In
ich die Ergebnisse sehr zahlreicher Versuche hier mittheile, l
ich den Grund und das Wesen dieser interessanten Erschei
vollkommen klar dargelegt zu haben.

Die bisherige sehr verschiedene, ja entgegengesetzte An
der Naturforscher über dieses Phänomen ist folgende: Nach
einen ist das Leuchten eine die Oxydation des Phosphors be
tende Erscheinung, gleichsam ein schwaches Verbrennen.
der andern, für die sich besonders Berzelius erklärt hat, f
dieses Leuchten nur in Folge des Verdunstens des Phos
statt, wie diess auch beim Schwefel der Fall ist. Als G
für diese und gegen jene Ansicht wird angeführt, *dass be
sem Leuchten die Temperatur nicht merklich erhöhet wird
es doch als Folge der Oxydation sein müsste; dass, im Fi
gesehen, der beim Aussetzen an die Luft den Phosphor
bende weisse Rauch es eigentlich ist, welcher leuchtet* (nicl

osphor selbst), *ganz so wie beim Schwefeldampf. Die geringe* *mperaturerhöhung, die hier* (dennoch) *stattfindet, rührt davon* *, dass sich dieser Phosphordampf oxydirt.*

Diese Wärme-Entwickelung ist demnach ganz getrennt von *Licht-Entwickelung, was vorzüglich dadurch bewiesen wird,* *s der Phosphor auch in Wasserstoff- und Stickgas, so wie* *ch im luftleeren Raume leuchtet. „Dieses Leuchten des Phos-* *rs dauert nur so lange, bis der Raum so viel gasförmigen* *osphor enthält, als dem Verdunstungsvermögen desselben bei* *Temperatur entspricht. Hat er bei einer niedrigen Tempe-* *ur zu leuchten aufgehört, so fängt er zu leuchten wieder an,* *nn die Temperatur langsam erhöhet wird.*" (Berzelius's arbuch, 5. Aufl. Bd. I. S. 195 und 196.)

Nach allem diesen fügt Berzelius hinzu: „Aber beim achten des Phosphors finden noch viele Sonderbarkeiten statt, wir noch nicht erklären können." Dahin rechnet er, dass am besten von allen Gasarten im Stickgas leuchtet, dass er in lern Gasarten und gasförmigen Körpern nicht nur nicht leuch-, sondern dass sie, in geringer Menge den Gasen beigemengt, welchen er leuchtet, das Leuchtvermögen unterbrechen. Aus n Aufgestellten geht hervor, dass nach der ersten Ansicht, nn das Leuchten in andern Gasarten als in der atmosphärischen er Sauerstoffluft stattfindet, wie ein solches in Stick- und Was-stoffgas beobachtet worden ist, es nur vermittelst eines (ge-gen) Gehalts von Sauerstoff möglich sei, und dass nach der eiten in den Gasarten, in welchen der Phosphor nicht leuchtet, ch kein Verdampfen desselben stattfinden kann.

Bevor ich die Versuche mittheile, die für die Richtigkeit der ien oder der andern Ansicht sprechen, sind noch die Umstände zugeben, welche mehr oder weniger von Einfluss auf das Phä-men selbst sind, d. h. ob das Leuchten stattfindet oder nicht, es stark oder schwach ist und wie lange es in einem abge-llossenen Luftraume dauert, so wie endlich, von welcher Art s dabei gebildete Product ist.

Wie längst bekannt, ist eine bestimmte Temperatur erforder-h, um dieses Phänomen zu zeigen, so dass es bei einem niedri-ren Grade nicht erfolgt. Für die atmosphärische Luft wird auf einige Grade unter 0°, für Sauerstoffluft auf 24° festge-

stellt. Es versteht sich von selbst, dass der Grad des I
mit der erhöhten Temperatur zunimmt.

Ein zweiter Umstand, der bisher unberücksichtigt ;
ist und der einen nicht geringen Einfluss auf das Leuc
ist die Beschaffenheit der Luft, ob sie trocken oder wa
angewandt wird.

Bei den Versuchen in Gefässen, deren untere Oef
Wasser gesperrt ist, ist auch von Einfluss die Weite di
nung und die Entfernung derselben von dem Stande (
phors in dem Gefässe. Je weiter diese Oeffnung und
sie, oder vielmehr das Wasser in derselben, dem Pho
um so energischer wird auch das Leuchten sein. Vo
schaffenheit des Phosphors selbst hängt in sofern auch d
ten ab, als es bei reiner Oberfläche sofort stattfindet,
erst nach kürzerer oder längerer Zeit, wenn sie durch d
wahren des Phosphors unter Wasser mit einer mehr o
ger starken, weissen Rinde überzogen, oder wenn sie d
wirkung des Sonnenlichts roth gefärbt ist.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurden
suche mit atmosphärischer, mit Sauerstoff-, Wasserstof
luft, mit mehreren andern Luftarten und auch im
Raume angestellt, aus welchen folgende Resultate sich

I. *Verhalten des Phosphors in atmosphärischer L*

1) In freier Luft findet das Leuchten stets mit Ra
jeder Temperatur über 0°, und ohne Rauchen noch bei -
In einer noch niedrigeren Temperatur leuchtet er nich
daher leuchtend dieser Temperatur ausgesetzt, so ve
Ein Aufhören des Leuchtens bei noch vorhandenem Pho
angemessener Temperatur kann hier nur dann eintreten,
dabei gebildete flüssige Säure den Phosphor umhüllt, v
bei höherer als bei niedrigerer Temperatur eintreten k
auch wenn der Phosphor, dem Sonnenlichte ausgesetzt
rothen Rinde sich überzieht. Wie langsam unter den g
Umständen der Phosphor oxydirt wird, geht aus folge
suche hervor:

Ein Stückchen Phosphor, 1 Gran schwer, wur
Uhrgläschen dergestalt gelegt, dass die gebildete

n musste, und einer Temperatur von 20° ausgesetzt. ach 3 Tagen war der Phosphor ganz verschwunden.

Gefässen (Flaschen, Cylindern oder Röhren), in wel- Phosphor entweder am Boden oder an den Wänden an- ken, oder vermittelst eines Glasstabes gehalten wird, n untere Oeffnung mit Wasser gesperrt ist, findet das mit starkem Rauchen, der Temperatur gemäss, statt, selben Verhältniss steigt auch das Wasser in die Höhe, wenn das Leuchten aufhört, der Stand des Wassers die eicht hat, die dem Sauerstoffgehalte der Luft entspricht, von dem Volumen des Gefässes. Die Zeit, wenn das , folglich das Steigen des Wassers, aufhört, hängt zu- en der Temperatur ab und steht, wie natürlich, in umge- Verhältniss mit derselben.

r von welchem Einfluss auch die oben angegebenen Um- arauf sind, zeigen folgende Versuche:

einem 1 Zoll weiten und 7″ hohen Cylinder, in welchem Phosphor, auf einen Glasstab befestigt, in der Mitte stand, dieses bei 20° nach 3 Stunden statt (bei 26° schon nach unden), während in einem andern Cylinder von $\frac{1}{3}$ Zoll te und 6″ Höhe unter denselben Umständen es erst nach tunden, und in einem 3. Cylinder von $\frac{2}{3}$″ Weite und 10″ e, in welchem der Phosphor an den Boden angeschmolzen, nach 10″ entfernt von dem aufsteigenden Wasser war, erst . Tage stattfand.

Eben so wie in 2, aber mit Quecksilber gesperrt, ist das n unter gleichen Umständen weit schwächer und ohne auchen, vorausgesetzt, dass die Luft und der Phosphor war und zwar in dem gewöhnlichen Sinne genommen, hne erst trocknende Mittel angewandt zu haben. Dabei h das Steigen des Quecksilbers so unbedeutend, dass es len günstigsten Umständen in Hinsicht der Weite und Höhe ylinders etc. und bei einer Temperatur von 20° nach nden kaum eine Linie betrug, und kaum wahrnehmbar war die Luft vorher durch Chlorcalcium und eben so der Phos- lurch dasselbe Salz, mit dem er 24 Stunden lang, in einer e verschlossen, aufbewahrt war, vollkommen getrocknet n war.

Als nach mehreren Tagen der Stand des Quecksilbers sich nicht merklich änderte, wurde eine geringe Menge Wasser in den Cylinder durch das Quecksilber gelassen, aber auch dieses war nur von geringem Einfluss auf das Steigen des Quecksilbers, so dass es bei der Temperatur von 20 bis 30° nach 6 Wochen fortdauernden, aber, wie angegeben, schwachen Leuchtens nur wenige Linien über dem Niveau stand.

4) In verschlossenen Gefässen *). (Mit seltenen Ausnahmen sind diese Versuche in Flaschen von ungefähr 10 Zoll Inhalt angestellt worden.)

Bei der Gegenwart von Wasser, d. h. wenn die Luft oder die Wände der Flasche nass waren, oder wenn der Phosphor, unmittelbar aus dem Wasser genommen, angewandt worden ist, findet anfangs das Leuchten in eben dem Grade, wie unter sonst gleichen Umständen in 2, und zwar ebenfalls von Rauchen begleitet, statt; dieses Rauchen hört jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit auf, was von dem Wassergehalte abhängt, während das Leuchten noch lange fortdauert.

In trockner Luft findet das Leuchten des trocknen Phosphors ohne alles Rauchen statt und ist weit schwächer als in nasser Luft.

Unter sonst gleichen Umständen hörte das Leuchten in der Flasche, wo zugleich etwas Wasser war, schon am 4. Tage gänzlich auf, während es in der mit trockner Luft und trocknem Phosphor nach 6 Wochen noch fortdauert.

So wie unter 1—3, so ist auch hier das Leuchten nur am Phosphor selbst und der ihn unmittelbar umgebenden Atmosphäre wahrnehmbar und nicht an dem ausströmenden Rauche; wohl aber wird dieser bei starkem Leuchten des Phosphors selbst *erleuchtet*, so dass man leicht getäuscht werden und glauben kann, der Rauch selbst leuchte. Hingegen erhebt sich, wenn das Leuchten schon lange gedauert, von Zeit zu Zeit eine leuchtende Atmosphäre von dem Phosphor, welche bald wieder verlischt.

Wird die Flasche, in welcher der Phosphor in nasser Luft zu leuchten *aufgehört* hat, unter Wasser geöffnet, so steigt das Wasser dergestalt in die Höhe, dass es den Raum des Sauerstoffgehaltes einnimmt.

*) Das Verschliessen muss hier mit der grössten Sorgfalt vorgenommen werden, um sicher zu sein, dass nicht das geringste Eindringen der atmosphärischen Luft stattfinden kann.

In die Flasche mit trockner Luft, in welcher das Leuchten nach 6 Wochen noch nicht *aufgehört* hat, dringt nur eine sehr geringe Menge Wasser ein.

II. *Verhalten des Phosphors in Sauerstoffgas.*

Im Allgemeinen ist dieses ganz ähnlich dem Verhalten in der atmosphärischen Luft, sowohl in verschlossenen als mit Quecksilber und mit Wasser gesperrten Gefässen, nur mit dem Unterschied, dass dazu eine weit höhere Temperatur erforderlich und das Leuchten selbst weit heller ist. Die Temperatur, bei welcher hier das Leuchten stattfindet, ist ungefähr 20°, aber das angefangene Leuchten hört bei einer Abkühlung bis zu 16 oder 14° nicht sogleich auf, sondern wird nur viel schwächer und verlischt erst nach vielen Stunden. Dagegen findet hier bei der angegebenen Temperatur von 20° und selbst bei 25° in verschlossenen oder mit Quecksilber gesperrten Gefässen kein continuirliches, gleichmässiges Leuchten, wie in der atmosphärischen Luft, sondern ein periodisches statt, dergestalt, dass das Leuchten mit dem Verlöschen oder, genau gesehen, ein helles Leuchten mit einem sehr schwachen abwechselt, wobei sehr oft von dem Phosphor eine leuchtende Atmosphäre ausströmt. Besonders ist dieses der Fall, wenn während der Periode des schwachen Leuchtens eine höhere Temperatur einwirkt, welches leicht durch das Berühren derjenigen Stelle der Flasche, an der der Phosphor anliegt, mit der Hand hervorgebracht werden kann. Dem stärkeren Leuchten geht dann immer die leuchtende Atmosphäre voran. Dieselbe Erscheinung kann daher auch hervorgebracht werden, wenn der Phosphor bei einer niedrigen Temperatur von 10—12° gar nicht leuchtet und die Flasche dann durch die Hand erwärmt wird. Ehe der Phosphor zu leuchten anfängt, erhebt sich die leuchtende Atmosphäre, und während diese schnell wieder verlischt, leuchtet jetzt der Phosphor so lange fort, bis die Temperatur zu dem Grade abgekühlt ist, bei welchem er nicht mehr leuchtet.

Auch hier wird durch die Gegenwart des Wassers das Leuchten sehr begünstigt, so dass es energischer als in der trocknen oder mit Quecksilber gesperrten Luft ist, ja sogar bei einer um mehrere Grade niedrigeren Temperatur noch fortdauert. Mit Wasser gesperrt, ist das Leuchten bei angemessener Temperatur

ununterbrochen. Dabei findet eine so bedeutende Temperaturerhöhung statt, dass, wenn der Versuch bei 25° gemacht wird, nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis ganzen Stunde der Phosphor nicht blos schmilzt, sondern sich zugleich entzündet. Eine Wirkung, die auch schnell hervorgebracht werden kann, wenn der Cylinder einige Zeit in der Hand gehalten wird.

In verschlossenen oder mit Quecksilber gesperrten Gefässen wird durch das Halten in der Hand, auch eine längere Zeit hindurch, das Entzünden nicht bewirkt. Der Grund davon ist, dass beim Sperren mit Wasser, durch die stattfindende Erwärmung, die Luft bedeutend ausgedehnt, d. h. verdünnt wird, welches das Entzünden so sehr begünstigt; in verschlossenen oder mit Quecksilber gesperrten Gefässen hingegen findet keine, oder nur eine sehr unbedeutende Verdünnung statt.

Ungeachtet des stärkeren Leuchtens steigt dennoch das Wasser hier weit langsamer in die Höhe als in der atmosphärischen Luft, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht viel höher als 20° steigt, was dadurch leicht zu bewirken ist, dass der Cylinder in ein weites und hohes Gefäss mit Wasser von 18—20° dergestalt gestellt wird, dass das äussere Sperrwasser ihn möglichst hoch umgiebt.

III. *Verhalten des Phosphors im luftleeren Raume.*

In *der Torricelli'schen Leere findet nicht das geringste Leuchten statt*, selbst dann nicht, wenn der Phosphor darin bis zum Kochen erhitzt wird (in welchem Falle der dunstförmige Phosphor sich am oberen Theile der Röhre zum Theil in kleinen Krystallen anlegt).

Nach diesen Versuchen wäre es wohl mehr als wahrscheinlich, dass das Leuchten nur das Oxydiren begleite, wenn nicht

IV. *das Verhalten des Phosphors in Wasserstoff- und Stickluft* einem solchen Resultate vollkommen widerspräche. Dieses Verhalten nämlich ist von der Art, dass der Phosphor, wie bekannt, auch in diesen Luftarten, so wie nach meinen Versuchen auch in kohlensaurem, Kohlenoxyd-, Stickoxydul- und Cyan-Gas leuchtet *), und zwar ebenfalls stärker beim feuchten als trocknen

*) Stickoxydgas verhindert, wie schweflige Säure, auch in geringer Menge das Leuchten.

Zustand dieser Luftarten. Nur findet hier der wesentliche Unterschied statt, dass die Dauer des Leuchtens, welche bei diesen verschiedenen Luftarten, ja bei einer und derselben in verschiedenen Versuchen, verschieden, bei allen kürzer als in der atmosphärischen Luft ist.

So z. B. hörte es in Wasserstoffgas schon nach 2 Stunden auf, während es in einer gleich grossen Flasche mit atmosphärischer Luft unter gleichen Umständen mehrere Wochen fortdauerte. Eben so steigt hier das Wasser, wenn das Leuchten aufgehört, nur äusserst wenig in die Flasche, da es hingegen beim Versuch mit feuchter atmosphärischer Luft, wie angegeben, den Raum des Sauerstoffgehalts einnimmt.

Nach dieser wesentlichen Verschiedenheit ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass das Leuchten in diesen Luftarten nur von einem grösseren oder kleineren Gehalt an Sauerstoff, d. h. an atmosphärischer Luft herrührt. Wie schwer ein solcher Gehalt von atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Darstellung dieser Luftarten und besonders bei der Leitung derselben aus einem Gefäss, in welchem sie dargestellt werden, in ein anderes zu vermeiden sei, ist leicht einzusehen.

Und welch eine lange Zeit hindurch eine sehr geringe Menge Sauerstoff das Leuchten des Phosphors unterhalten kann, geht schon aus den angegebenen Versuchen mit atmosphärischer Luft ad 1 und besonders aus dem ad 4 hervor, nach welchem nach 6-wöchentlichem Leuchten des Phosphors beim Oeffnen der Flasche unter Wasser nur wenige Tropfen davon hineindrangen.

Um aber hierüber vollkommene Gewissheit zu erhalten, mussten Versuche mit solchen Luftarten, Wasserstoff-, Stickluft u. s. w. angestellt werden, welche keine Spur von Sauerstoff enthalten, und, da dieses bei der gewöhnlichen noch so sorgfältigen Darstellung derselben nicht anzunehmen ist, Mittel angewandt werden, um ihnen jede Spur von Sauerstoff zu entziehen. Dazu schien mir zunächst Kalium am besten geeignet.

In eine mit (gewöhnlich) trocknem Wasserstoffgas gefüllte Flasche wurden einige Kugeln Kalium, welche von Petroleum sorgfältig gereinigt waren *), unter Quecksilber gethan, acht

*) Dieses sorgfältige Reinigen ist aus dem Grunde nöthig, weil das Petroleum zu denjenigen Substanzen gehört, welche auch in geringer Menge das Leuchten verhindern.

Tage stehen gelassen und dann Phosphor in die Flasche gebracht. Es fand nicht das geringste Leuchten statt.

Dasselbe war auch der Fall, nachdem Kalium auf das Stickgas eingewirkt hatte.

Nach diesen beiden Resultaten glaubte ich überhoben zu sein, auch noch mit den andern Luftarten, wie mit Kohlensäure u. s. w., in welchen ich ebenfalls das Leuchten wahrgenommen habe, diese Versuche mit Kalium vornehmen zu müssen. Dagegen erhielt ich denselben negativen Erfolg, als ich die atmosphärische Luft einer solchen Einwirkung des Kaliums aussetzte, wie der folgende Versuch zeigt.

In eine Flasche mit atmosphärischer Luft wurden mehrere Kugeln gereinigtes Kalium gethan, die Oeffnung mit Quecksilber gesperrt und so lange stehen gelassen, als das Quecksilber in die Höhe stieg, d. h. bis aller Sauerstoff mit dem Kalium verbunden war *). Phosphor, durch das Quecksilber in diese Luft gebracht, leuchtete nicht im geringsten.

Uebrigens bedarf es zu dieser Reinigung irgend einer Luft von Sauerstoff und namentlich zur Darstellung der reinen Stickluft aus der atmosphärischen nicht des kostbaren Kaliums, sondern kann dazu jedes leicht oxydirbare Metall angewandt werden, nur muss dann die Luft etwas Wasser zugesetzt erhalten. Am besten eignet sich dazu das Blei als frisch geschabte Späne, welche ziemlich schnell unter Mitwirkung des Wassers allen Sauerstoff absorbirt und Oxydhydrat bildet (s. meine Schrift über d. Verh. d. chem. Verwandtschaft u. s. w. S. 167) **). Bei den andern Metallen, wie Eisen, Zink, ist zu besorgen, dass bei ihrer unreinen Beschaffenheit sich zugleich eine luftartige Substanz, z. B. Kohlenwasserstoff, bilden könnte, welche das Leuchten verhindert. Hingegen kann derselbe Zweck auch mit einem Eisenoxydulsalz erreicht werden, welches, in Wasser gelöst, ebenfalls, obgleich sehr langsam, allen Sauerstoff absorbirt.

---

*) Dieses geht nur sehr langsam von Statten, so dass es in einer Flasche von 10'' Inhalt an 8 Tage gedauert hat. Der Grund ist, dass das auf der Oberfläche gebildete Kali die fernere Oxydation des Metalles sehr hemmt. Daher natürlich durch eine grössere Menge Metallkugeln dieses Entziehen alles Sauerstoffes auch weit schneller bewirkt werden wird.

**) Doch sind zum Entziehen alles Sauerstoffes, bei einem Luftraum von 10'', an 12—14 Tage Zeit erforderlich.

Nach diesem ist es vollkommen bewiesen, dass das Leuchten ein das Oxydiren begleitendes Phänomen ist und daher nur in Luftarten, welche Sauerstoffgas enthalten, und nur so lange als sie es enthalten, wahrgenommen werden kann. Zugleich widerlegt das Dargestellte alle Gründe, welche oben gegen diese Ansicht und zu Gunsten der Verdunstungstheorie aufgestellt worden sind. Was besonders die Behauptung betrifft, dass, wenn das Leuchten bei niedriger Temperatur aufgehört hat, es wieder bei einer höheren zum Vorschein kommt, so ist sie ganz ungegründet. Vorausgesetzt, dass die niedrige Temperatur nicht den Grad erreicht hat, bei welchem überhaupt das Leuchten nicht stattfindet, so hört es durchaus nicht auf, so lange Sauerstoff noch gegenwärtig ist. Doch kann es bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur, und wenn blos noch Spuren von Sauerstoff da sind, so schwach werden, dass es nur bei vollkommener Finsterniss und erst nach einiger Zeit, deren Länge von der Beschaffenheit des Auges abhängt, wahrgenommen werden kann. Hat aber das Leuchten bei einer angemessenen Temperatur von etwa 16° vollkommen aufgehört, so kann es in allen den angegebenen Luftarten — mit Ausnahme des Sauerstoffgases — durch keine Temperaturerhöhung wieder bewirkt werden. Der directe Beweis aber, dass das Verdunsten ohne alles Leuchten und ohne alle Beziehung zu demselben steht, geht aus dem

V. *Verhalten aller dieser Luftarten zur atmosphärischen Luft*

hervor, nachdem der Phosphor darin bis zum Verlöschen geleuchtet hat.

Wird nämlich die Flasche oder der Cylinder etc., in welcher der Phosphor bis zum Verlöschen geleuchtet hat, nach einiger Zeit an der Luft geöffnet oder aus dem Sperrwasser gezogen, so füllt sich der ganze innere Raum des Gefässes mit einer hellleuchtenden Atmosphäre, die nach kurzer Zeit wieder verlischt. Diese überraschende Erscheinung findet gleich gut statt, wenn der Phosphor noch in dem Gefässe sich befindet, oder wenn er zuvor herausgenommen worden ist. Im ersteren Falle jedoch wird mit der leuchtenden Atmosphäre der Phosphor selbst wieder leuchtend. Man kann daher, wenn der Phosphor darin bleibt, zu wiederholten Malen dieses schöne Phänomen hervorbringen, da immer nach einiger Zeit, nachdem der Phosphor zu leuchten aufgehört, eine

solche Phosphoratmosphäre sich bildet, die in Berührung m
atm. Luft leuchtet. Die Zeit, welche zur Bildung dieser
sphäre erforderlich ist, hängt ebenfalls von der Temperat
von der Gegenwart des Wassers, zugleich aber auch von de
lumen der Gefässe ab. Im Allgemeinen war unter günstig
ständen bei einem Gefässe von 10'' Inhalt schon nach 3—4
den, nachdem der Phosphor nicht mehr leuchtete, der Ra
Gefässes mit der Phosphoratmosphäre gefüllt*). Bein
nen an der Luft findet augenblicklich das schöne Leuchte
und zwar unmittelbar an der Oeffnung, von wo es sich dem i
Raume mittheilt. Wird das Gefäss schnell wieder verschlos
dauert das nunmehrige Leuchten des Phosphors nur kurze Z
dass nach wenigen Stunden schon beim Oeffnen des Gefässes
Luft die leuchtende Atmosphäre erscheint. Wie angegeb
det diese Erscheinung in allen Luftarten statt, in welch
Phosphor bis zum Verlöschen geleuchtet hat, so wie natürli
in allen diesen Luftarten, Wasserstoff-, Stickluft etc., die
vollkommen befreit von Sauerstoff worden sind und in de
her gar kein Leuchten stattgefunden hat, ausgenommen in
stoffgas; doch ist diese Erscheinung am schönsten beim W
stoffgas, indem zugleich bei dem leisesten Lüften des Pf
ein blitzähnliches Entzünden entsteht, welches sich *der gan
mosphäre mittheilt.*

Die Theorie dieses Processes, wie sie aus diesen Tha
hervorgeht, ist folgende: So wie sich der Phosphor bei e
Temperatur unter starker Flamme, so oxydirt er sich bei ni
Temperatur unter Leuchten, dieses Leuchten kann daher
Luftarten, welche Sauerstoff — aber nicht chemisch gebun
enthalten, vor sich gehen, demnach in Sauerstoff und in
sphärischer Luft, so wie in allen Luftarten, die mit atmosphä
oder Sauerstoffluft verunreinigt sind. So lange das Le
stattfindet, d. h. so lange Sauerstoff gegenwärtig ist, kann
lich die eingeschlossene Luft keinen Phosphordunst enthalt
hingegen aller Sauerstoff absorbirt, d. h. hat der Phosp
angemessener Temperatur zu leuchten aufgehört, so verdu
der herrschenden Temperatur gemäss, und die angewand

*) Doch scheint auch die Natur der Luft von Einfluss auf di
derliche Zeit zu sein, so dass in Wasserstoffgas diese Atmosph
schnellsten gebildet wird.

sserstoff-, Stickluft etc., enthält das Phosphorgas aufgelöst. Oeffnen an der Luft leuchtet daher die ganze Atmosphäre des sses, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft unmittelmit allem gasförmigen Phosphor sich verbindet. Der Grund, m in Sauerstoffluft selbst keine leuchtende Atmosphäre sich n kann, ist nach diesem leicht einzusehen, eben so dass in rstofffreien Luftarten ohne ein vorhergehendes Leuchten des phors eine solche leuchtende Atmosphäre sich bildet. Das hen des Phosphors beruht auf der Verbindung des während Leuchtens gebildeten Products mit Wasser und kann daher nur der Gegenwart von Wasser entstehen. Diesem nach setzt Rauchen nothwendig das Leuchten voraus, nicht aber umgert dieses jenes, vielmehr findet das Leuchten ohne alles Rau statt, sobald Luft und Phosphor vollkommen trocken sind, wenn nach langem Leuchten das gegenwärtige Wasser mit gebildeten Product vollkommen gesättigt ist. Indem das uct des Leuchtens jedenfalls unmittelbar gebildet luftförmig d in der angewandten Luft aufgelöst bleibt, so verzögert es r mehr das fernere Oxydiren des Phosphors, welches aber h die Gegenwart des Wassers, indem dieses das luftförmige duct auflöst, sehr gefördert wird.

VI. *Ueber die Natur des Products.*

Dass dieses ein Oxyd, im weitesten Sinne des Worts, sein s, hat sich aus dem Bisherigen mit Nothwendigkeit ergeben; Frage ist nun, von welcher Natur dieses Oxyd ist.

An freier Luft gebildet, ist es zwar, wie bekannt, ein Gemisch Phosphor- und phosphoriger Säure, die sogenannte phosphae Säure, wobei aber schon von Mehreren der Zweifel ausgechen worden ist, ob die erstere auch unmittelbar und nicht vielr durch die fernere Einwirkung der Luft auf die erzeugte phosige Säure gebildet werde? (Man könnte aber auch umgekehrt Frage stellen, ob nicht die phosphorige Säure durch die Einwir des Phosphors auf die gebildete Phosphorsäure erzeugt de?) Viele Versuche, die ich angestellt habe, um hierüber chluss zu erhalten, gaben zwar zum Resultat, dass das Pro t aus beiden Säuren bestehe, wie aus dem Verhalten zu den gentien hervorgeht, ohne jedoch darüber zu entscheiden, ob de unmittelbar, oder wenn diess nicht der Fall ist, welche primär

und welche secundär erzeugt werde. Das Eine geht jedo aus hervor, dass, unter verschiedenen Umständen dargeste quantitative Verhältniss derselben sehr verschieden ausfäll aus wenigstens wahrscheinlich wird, dass die eine oder die Säure kein unmittelbares Product sei.

Zu den Reagentien, die verschieden auf diese beiden so wie zugleich auf die unterphosphorige einwirken, geht

1) *Die Silberauflösung* — salpetersaure oder schwel

Mit dieser bildet die phosphorige Säure kein derschlag, färbt aber die Flüssigkeit bald bräunlic schwarz und scheidet nach längerer Zeit metallisc ber ab.

Die unterphosphorige bildet einen weissen Niede der sich bald schön braunroth und später schwa nach einiger Zeit ebenfalls metallisches Silber abset

Die Phosphorsäure als *c*-Modification bringt, wie l keine Veränderung hervor, während *a*- oder *b*-Mod einen weissen Niederschlag bewirkt.

2) *Quecksilberchloridlösung.*

Sowohl die unterphosphorige als die phosphorig den daraus das Chlorür ab, die erstere auch bei g cher Temperatur nach kurzer Zeit und selbst bei ei ringen Menge der Säure, die letztere hingegen, v nicht im Ueberschuss angewandt worden ist, erst l hitzen. Durch beide wird bei fortgesetzter Einwirk dem Chlorür das Metall abgeschieden, bei der unterp rigen Säure erfolgt dieses schon beim gelinden Er bei der phosphorigen erst beim Kochen.

Die Phosphorsäure wirkt in allen Modificationen ni

3) *Selenige und schweflige Säure.*

Beide Säuren werden sowohl von der unterphosp als phosphorigen Säure reducirt; die selenige von de phosphorigen ziemlich schnell und vollständig, so d ein reichlicher Niederschlag von rothem Selen entste der phosphorigen erfolgt dieses langsam und nur zun so dass nur wenig Selen niederfällt.

Das Umgekehrte findet bei der schwefligen Säure statt. Aus dieser schlägt die phosphorige Säure schnell und viel Schwefel nieder, daher mit gelber Farbe, die unterphosphorige nur wenig und mit weisser Farbe. Die Phosphorsäure wirkt nicht.

Da bei all dieser Verschiedenheit die Natur der Wirkung dennoch dieselbe und daher nur dem Grade oder der Zeitfolge nach verschieden ist, so sind diese Reagentien nicht geeignet, um die Gegenwart der phosphorigen Säure in der unterphosphorigen, oder umgekehrt, auszumitteln, wohl aber um auch eine sehr geringe Menge der einen wie der anderen in der Phosphorsäure zu erkennen, wozu sich am besten die Silberauflösung als das empfindlichste eignet. In allen Versuchen mit den verschiedenen Luftarten, in welchen der Phosphor geleuchtet hatte, war das Verhalten, sowohl der wenigen Tropfen Flüssigkeit, in der verschlossenen Flasche mit feuchter Luft erhalten, als der grossen Menge Wasser, welches beim Sperren in die Flasche stieg, von der angegebenen Art, nämlich von einem Gemische von Phosphor und phosphoriger oder unterphosphoriger Säure. Und diess war selbst bei den Versuchen mit Sauerstoffgas der Fall. Dabei schien jedoch das Verhältniss der beiden Säuren in den verschiedenen Versuchen verschieden zu sein. Um mich davon näher zu überzeugen, stellte ich den Versuch zu ihrer Bildung in der gewöhnlichen Art an, nämlich durch Aussetzen des Phosphors an freie Luft, mit dem Unterschied jedoch, dass ich in dem einen Versuch den Hals des Trichters, worauf der Phosphor lag, in eine Flasche befestigte, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt war, und die rauchförmige Säure so lange zum Wasser strömen liess, bis es stark sauer schmeckte. In einem zweiten Versuche enthielt die Flasche Kalkwasser und das Einströmen der Säure fand so lange statt, bis der anfangs gebildete Niederschlag, phosphorsaure Kalkerde, sich vollkommen wieder aufgelöst hatte. Eine dritte Flasche enthielt Natronlösung, zu welcher so lange die Säure geleitet wurde, bis die Auflösung sauer reagirte, wobei bis auf eine geringe Menge alles Natron als gebildetes Salz herauskrystallisirte.

Das Resultat war, dass zwar all diese Flüssigkeiten beide Säuren enthielten, aber das Wasser enthielt die grösste Menge phosphoriger Säure, geringer war die Menge im Kalkwasser und sehr gering in der Natronlösung.

23*

(Dass Williamson im Kalkwasser nur Phosphorsäure keine phosphorige erhielt, s. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. ll S. 132, kann zur Bestätigung des Gesagten dienen, da bei sei Versuche wieder ganz andere Umstände als bei dem meinigen walteten. Dabei muss zugleich bemerkt werden, dass er so lange die Säure zu dem Kalkwasser hatte streichen lassen, die ausgeschiedene phosphorsaure Kalkerde wieder aufzulösen, es in meinem Versuche der Fall war, und dass er als Reagens Entdeckung der phosphorigen Säure blos die Quecksilberchl lösung angewandt hat, welche bei weitem nicht so empfind wie die Silberauflösung wirkt.)

Auch die Phosphorsäure war nicht von gleicher Art. In Wasser und Kalkwasser war sie von der *a*- oder *b*-Modification der Natronlösung von der *c*-Modification.

Hingegen bei allen Versuchen mit den abgesperrten Lu ten war sie immer von der *a*-Modification.

Vielleicht, dass Versuche dieser Art, mit denen ich jetzt schäftigt bin, etwas Entscheidenderes hierüber angeben werde

---

LIII.

Ueber die Einwirkung der Kohle auf die meta schen Auflösungen.

Von

A. Chevallier.

(*Compt. rend. T. XX. p.* 1279.)

Man weiss, dass wir die Entdeckung der entfärbenden Ei schaft der Pflanzenkohle Lowitz verdanken, dass die der th schen Kohle durch Kels zuerst angekündigt *) und durch guier 1810 ausführlicher untersucht wurde, endlich dass sie Gegenstand sehr wichtiger Arbeiten ausmachte, welche Pay Bussy und Desfosses unternahmen, deren beide Erstere l den Preis und Letzterer die *Médaille d'encouragement* von *Société de Pharmacie* zu Paris erhielten.

---

*) Crell's Ann. 1792. I. 198.

Payen machte die Beobachtung, dass die Kohle die Eigen- schaft besässe, den Kalk und die Kalksalze aus ihren Auflösungen ..nehmen. Lassaigne bemerkte später *), dass Kohle, .. Jodstücken und mit einer Jodlösung in Berührung gebracht, vollständig das Jod aufnähme, dass man keine Spur dieses Kör- .. in den damit behandelten Flüssigkeiten auffinden könne.

Berzelius hat sich gleichfalls mit der Einwirkung der Kohle ..schäftigt, er drückt sich über diesen Gegenstand folgender- ..ssen aus **):

„Man hat noch nicht mit gehöriger Sorgfalt untersucht, welche ..erien aus ihrer Auflösung in Wasser von der Kohle abgeschie- .., und welche gar nicht davon gefällt werden. Man glaubte ..ge, die Kohle äussere diese Wirkung nur auf Verbindungen ..ganischen Ursprungs, und vorzüglich auf Farb- und Riech- ..ffe, wie Fernambuk, Cochenille, Lakmus, Indigo (in Schwe- ..säure gelöst), die rothe Farbe des Weins, die braune Farbe, ..lche die Auflösungen von Salpeter, Zucker und Bernsteinsäure ..bt, stinkende Effluvien gefaulter Körper, brenzliche Oele, Fu- ..öl (im Fruchtbranntwein), verschiedene flüchtige Pflanzenöle. ..lein Graham hat gezeigt, dass sich diese Eigenschaft selbst .. auf unorganische Stoffe erstreckt. Er fand z. B., dass die ..alkerde aus Kalkwasser, Jod aus einer Auflösung in Jodkalium, ..utrales salpetersaures Bleioxyd und alle von ihm versuchten ..ischen Metalloxydsalze, entweder in Wasser oder in Wasser .. Ammoniak aufgelöst, von der Kohle so vollständig ausgefällt ..erden, dass in der Flüssigkeit nichts mehr zurück bleibt. Meh- ..re neutrale Salze dagegen, so wie arsenige Säure, werden aus ..rer Auflösung in Wasser nicht niedergeschlagen. Die Ausmit- ..lung derjenigen sowohl unorganischen als organischen Körper, ..elche auf diese Weise von Kohle gefällt werden, bietet demnach ..nen ganz interessanten Gegenstand für eine Untersuchung dar, .. so mehr, als vielleicht von dieser Eigenschaft der Kohle in ..r analytischen Chemie Anwendung gemacht werden könnte ***)."

*) *Journ. de Chim. méd. T. IX.* 707.

**) Lehrbuch, Bd. I. S. 278. Aufl. 5.

***) Graham sagt über diesen Gegenstand (Lehrb. d. Chem. Bd. II. . 152, deutsche Ausgabe, Aufl. 2):

„Diese merkwürdige Wirkung der Kohle, Substanzen aus Auflösungen .. sich zu ziehen, ist sicher eine Flächenanziehung, aber sie ist dessen- ..ngeachtet im Stande, chemische Anziehung von einiger Stärke zu über-

Die Beobachtungen von Graham kannte ich nicht, als ich im Jahre 1843 *) beobachtete, dass Wein, welcher Bleisalze enthielt, nach dem Entfärben durch Kohle, diese vollständig verlor; diese Thatsache hat mich veranlasst, folgende Versuche anzustellen.

Die Versuche, welche ich ausgeführt habe, beziehen sich auf die Pflanzenkohle, gewaschene und nicht gewaschene Thierkohle; in einigen Fällen sind sie in der Kälte angestellt, in anderen in der Wärme.

Ich habe die Versuche mit Wasser, Wein, Alkohol und Essigsäure angestellt und habe gefunden:

1) Dass die vegetabilische Kohle die essigsauren und salpetersauren Salze des Bleioxyds aus diesen Flüssigkeiten aufnimmt **).
2) Dass diese Trennung, welche in der Kälte stattfindet, viel schneller in der Wärme eintritt.
3) Dass eine viel grössere Menge Pflanzenkohle, um diese Salze den Flüssigkeiten zu entziehen, nöthig ist, als Thierkohle.

winden. Die Substanzen werden auf die Oberfläche der Kohle abgelagert, ohne zerlegt zu werden und ohne ihre Natur zu verändern. Neutralisirt man z. B. die Auflösung von Indigo in Schwefelsäure und filtrirt man sie dann durch Kohle, so wird von der letzteren aller Farbstoff zurückgehalten, die ablaufende Flüssigkeit ist farblos. Aber eine Auflösung von Aetzkali entzieht der Kohle den Farbstoff wieder und nimmt ihn aufgelöst mit weg. Ausser organischen Substanzen werden auch noch andere Substanzen durch Thierkohle entfernt, Kalk z. B. aus Kalkwasser, Jod aus einer Auflösung von Jodkalium, auflösliche basische Bleioxydsalze, Metalloxyde in Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge aufgelöst; aber sie zeigt wenig oder keine Wirkung auf die meisten Neutralsalze. Mit der Zeit kann die Kohle auf die aufgenommenen Substanzen, wahrscheinlich wegen ihrer innigen Berührung damit, chemisch einwirken; so reducirt sie z. B. in kurzer Zeit das Bleioxyd zu metallischem Blei."

Man wird sehen, dass diess nicht mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit übereinstimmt.

*) Die Untersuchungen von Graham über diesen Gegenstand sind im Jahre 1829 ausgeführt und finden sich im *Quaterly Journ. of Science N.S. No.* [illegible] *pag.* 120, und daraus entlehnt in Poggend. Ann. Bd. XIX. S. 139. Die Beobachtung, dass Kalkwasser durch Kohle seines Kalkes beraubt werde, ist, nach Graham, zuerst von Dr. Paris gemacht worden.

Eine ausführliche Untersuchung über die Kohle als entfärbendes Mittel findet man in Herberger's Journ. XXI. S. 320. D. Red.

**) Die Versuche werden mit den Salzen des Eisens, Kupfers, Zinks, Quecksilbers, Antimons, Arseniks und endlich der organischen Basen weiter fortgesetzt werden.

4) Dass man 50 Centigrammen essigsaures Bleioxyd, in 100 Grammen Wasser gelöst, durch 5 Grm. Pflanzenkohle entziehen kann.

5) Dass man, um 100 Grm. Wasser 50 Centigrm. salpetersaures Bleioxyd zu entziehen, sechs Tage lange Berührung mit 10 Grm. Pflanzenkohle braucht.

6) Dass ein Grm. nicht gewaschene Thierkohle in 48 Stunden 1 Grm. essigsaures Bleioxyd 100 Grm. Wasser entzieht.

7) Dass 2,5 Grm. nicht gewaschene Thierkohle 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd in 48 Stunden 100 Grm. Wasser entziehen.

8) Dass aus 32 Grm. Alkohol 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd durch 1 Grm. ungewaschene Thierkohle in 24 Stunden entzogen werden.

9) Dass man 1 Grm. Kohle braucht, um 50 Grm. Essig 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd in 24 Stunden zu entziehen.

10) Dass Versuche mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gezeigt haben, dass die Kohle diesen Säuren nicht das Blei entzieht, welches sie aufgelöst halten.

11) Dass gewaschene und der phosphorsauren und kohlensauren Kalksalze beraubte Thierkohle folgende Reactionen ausübt:

A. 1 Grm. entzieht in 24 Stunden 100 Grm. Wasser 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd.

B. 2,5 Grm. entziehen in 48 Stunden 50 Centigrm. salpetersaures Bleioxyd.

C. 1 Grm. entzieht in 24 Stunden 50 Grm. Alkohol 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd.

D. 1 Grm. entzieht in 24 Stunden 50 Grm. Essig 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd.

E. 2 Grm. entfärben in 48 Stunden 150 Grm. Rothwein, welcher 50Centigrm. essigsaures Bleioxyd enthält, und nehmen dieses Salz auf.

12) Aus den Versuchen, welche in der Wärme angestellt sind, ergiebt sich folgendes:

A. 1 Grm. ungewaschene Thierkohle entzieht bei 2 Minuten dauerndem Kochen 100 Grm. Wasser 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd.

B. 2½ Grm. entziehen auf diese Weise 50 Centigrm. salpetersaures Bleioxyd.

C. 1 Grm. bei 5 Minuten langem Kochen aus 50 Grm. R 50 Centigrm. essigsaures Bleioxyd.

D. 2 Grm. entfärben bei 5 Minuten langem Kochen 150 (Rothwein und entziehen ihm 50 Centigrm. essigsa Bleioxyd.

E. Versuche, welche unter denselben Umständen mit g schener Kohle angestellt wurden, haben gezeigt, dass d dieselben Wirkungen ausübt auf die im Wein, Essig Wasser gelösten Bleisalze und dass nur ein einige M ten dauerndes Kochen erfordert wird.

Wenn man das Wasser untersucht, in welchem man g schene Thierkohle auf essigsaures oder salpetersaures Blei hat wirken lassen, so findet man die entsprechende Säur freien Zustande darin. Noch mehr, wenn man in einer Re die Substanzen zusammen bringt, nämlich essigsaures Blei gewaschene Kohle und Wasser, so erhält man bei der Destill Essigsäure; durch Kohle, Wasser und salpetersaures Ble erhält man Salpetersäure. Im Rückstande findet man noch Essigsäure oder Salpetersäure.

Durch Zusammenbringen von gewaschener und reiner kohle mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd und (Umschütteln zerlegt man die Salze, das Oxyd verbindet si der Kohle, die Säure wird frei.

Anwendungen, welche man aus diesen Versuchen ge haben gezeigt, dass käufliches Orangenwasser, welches Bl enthält, in Folge seiner Aufbewahrung in Flaschen, die mit l tigem Zinne verzinnt waren, durch Kohle dieser Bleisalze l werden kann; man schüttelt dasselbe mit gewaschener Thie lässt diese absetzen und filtrirt.

Hr. Naveteur, welcher auf meine Bitte hierüber Ve anstellte, fand, dass man mit 3 bis 4 Grm. die Bleisalze aus 2 dieser Flüssigkeit entfernen kann, ohne dass diese we ihren Geruch verlören. Mit einer zweiten Probe, aus ei dern Fabrik, erhielt ich dasselbe Resultat.

Ich habe auch Versuche angestellt mit schwefelsaurer welche durch Behandlung von Fleisch mit Schwefelsäu 66° B. erhalten worden war, und solcher, die durch Verl einer Kalbleber bereitet war. Die erstere reagirte auf sung von essigsaurem Bleioxyd in der Kälte fast gar nicht

Wärme nimmt sie einen Theil des Bleioxyds auf. Die zweite zersetzt sowohl in der Kälte als in der Wärme die Bleisalze unvollständig.

Es scheint hieraus zu folgen, 1) dass die vegetabilische Kohle, 2) die ungewaschene Thierkohle, 3) die gewaschene und gereinigte Thierkohle, welche alle bekanntlich mit den Farbstoffen unlösliche Verbindungen bilden, auch im Stande sind, sich mit Metalloxyden zu vereinigen, diese den Salzen zu entziehen und die Säuren in Freiheit zu setzen.

Diese Eigenschaft der Kohle hat nothwendiger Weise Irrthümer hervorbringen müssen, da in einer Anzahl von Fällen, bei der nothwendigen Entfärbung von Flüssigkeiten, die Metalloxyde durch die Kohle entfernt werden, während man sie noch darin aufzusuchen hat.

Nicht allein in den älteren Werken ist diese Anwendung der Kohle vorgeschrieben, sondern auch in ganz neu erschienenen. Wir finden doch die ausdrückliche Vorschrift, die Flüssigkeiten, welche man auf Bleioxyd- oder andere Metalloxyd-Salze zu prüfen hat, durch Kohle zu entfärben.

LIV.

Chemisch-technische Abhandlungen.

Von

Dr. *L. Elsner.*

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1845. Mai u. Juni.)

I. Ueber die *Verkupferung*, *Versilberung* und *Vergoldung* auf galvanischem Wege, *ohne* Anwendung von Cyankalium.

A. *Verkupferung mittelst weinsteinsauren Kali-Kupferoxyds.*

Aus meiner letzten Arbeit über galvanische Verkupferung des Eisens und des Zinks, welche ich mit Herrn Philipp gleichzeitig unternommen hatte (vgl. Verhandl. 1844. S. 226, d. Journ. XXXIV. 474) geht hervor: dass die brauchbarste Verkupferungs-

flüssigkeit in einer Auflösung des Doppelsalzes aus weinsteinsaurem Kali und Kupferoxyd besteht. Ich habe mich seit der Veröffentlichung der genannten Arbeit noch fortdauernd mit demselben Gegenstande beschäftigt und bin zu dem Resultate gelangt, dass man die Verkupferungsflüssigkeit noch schneller und billiger dadurch herzustellen im Stande ist, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Man kocht in einer Porcellanschale, oder einem emailirten Geschirr von Gusseisen, eine beliebige Quantität gepulverten weissen Weinstein mit etwa seinem zehnfachen Gewicht Regenwasser und setzt der Flüssigkeit so viel frisch bereitetes, mit kaltem Wasser ausgesüsstes kohlensaures Kupferoxydhydrat hinzu, bis ein Antheil des letzteren unaufgelöst als basisches grünlichblaues Pulver zurückbleibt und die schön dunkelblaue Flüssigkeit auf geröthetes Lakmuspapier alkalisch reagirt. Die von dem ungelösten Weinstein und Kupferoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit ist nun als Verkupferungsflüssigkeit anzuwenden; man thut gut, dieselbe noch durch einen geringen Zusatz von kohlensaurer Kalilösung stark alkalisch zu machen. Die so bereitete tiefdunkelblaue Flüssigkeit enthält das Doppelsalz aus weinsteinsaurem Kali-Kupferoxyd aufgelöst und lässt sich ohne alle Veränderung vorräthig aufbewahren. — Das zur Darstellung des genannten Doppelsalzes erforderliche kohlensaure Kupferoxydhydrat wird durch Vermischung einer Auflösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von kohlensaurem Kali erhalten, wobei ein blauer Niederschlag entsteht, welcher das verlangte Kupfersalz ist. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und mit Regenwasser gut ausgesüsst.

Diese so eben mitgetheilte Vorschrift zur Darstellung der Verkupferungsflüssigkeit hat vor der mit *neutralem* weinsteinsaurem Kali (*Kali tartaricum*) folgende Vorzüge.

Sie lässt sich in weit kürzerer Zeit darstellen, als wenn man sich zu ihrer Bereitung des neutralen Salzes bedient, welches erst durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf das als positive Elektrode auftretende Kupferblech (gewöhnlich Anode genannt) *nach und nach* auflöst, auf welche Weise freilich dasselbe Doppelsalz entsteht, aber in weit längerer Zeit; auch scheint es mir, als wenn es bei diesen Operationen vortheilhaft sei, gleich zuerst die schon fertig gebildete Salzlösung anzuwen-

l, indem durch ein zu langes Einliegen von Gegenständen, aus sseisen oder Zink gefertigt, in einer Flüssigkeit, in welcher a erst nach und nach das genannte Doppelsalz bilden soll, die nannten Objecte sehr leicht mit einer dünnen Oxydhaut (besons bei Zink) sich bedecken, welche der Verkupferung durchaus ht förderlich ist.

Ferner ist die Bereitung dieser Verkupferungsflüssigkeit minkostspielig als die mit neutralem weinsteinsaurem Kali, denn a diesem Salze kostet das Pfund 15 Sgr., der gepulverte weisse reinigte Weinstein 10 Sgr., und bei grösseren Gegenständen, entsprechende Quantitäten Weinstein erforderlich sind, kann n den gepulverten weissen rohen Weinstein anwenden, von n der ganze Centner etwa mit 22 bis 23 Thalern notirt ist.

Bei der Operation selbst wird die Verkupferungsflüssigkeit az in der Weise angewandt, wie in allen ähnlichen Fällen; auch t sich das als positive Elektrode angewandte Kupferblech iftig auf, so dass sich die Flüssigkeit stets auf gleichem Conatrationsgrade erhält. — Ein verhältnissmässig schwacher rom und vollständige Berührung der zu verkupfernden Gegennde mit dem vom Zinkpol herkommenden Kupferdraht sind thwendige Bedingungen für ein gutes Gelingen der Operation. allem Uebrigen verweise ich auf die früheren Mittheilungen.

Ich habe mit der genannten Verkupferungsflüssigkeit schon mlich grosse Gegenstände von Gusseisen, Zink und Zinn verpfert. Die Farbe der verkupferten Gegenstände ist ganz dielbe als wie mit einer Cyankalium-Lösung; die bezeichnete üssigkeit ersetzt demnach in jeder Hinsicht dieses so giftige und icht zersetzbare Präparat, dessen kostspielige Beschaffung in inem Verhältniss steht zu dem billigen und überall leicht zu benden, völlig gefahrlosen Weinstein. Die Vortheile dieser erkupferungs-Flüssigkeit im Vergleich mit der mittelst Cyankaums liegen klar am Tage, besonders wenn man berücksichtigt, ss grosse Gegenstände, wegen des hohen Preises des Cyanliums, bisher fast gar nicht verkupfert werden konnten. Staen von Gusseisen oder Zink, grosse Gegenstände von Zinn bnnen nun billig verkupfert werden und auf diese Weise die auf lvano-plastische Art dargestellten, aber sehr kostspieligen egenstände ersetzen.

Ehe ich die Mittheilungen über die genannte Verkupferungs-

flüssigkeit beschliesse, bemerke ich noch, dass es bisweilen vorkommt, dass die Gegenstände während der Operation bunt farbig anlaufen, ein Umstand, der gewöhnlich dann eintritt, wenn der galvanische Strom nicht gehörig im Gange ist. Will man diesen farbigen Ueberzug wieder entfernen, so hat man nur nöthig, den Gegenstand aus der Flüssigkeit herauszunehmen und mit sehr verdünnter Salzsäure abzuwischen, durch welches Verfahren der Ueberzug sich leicht wieder entfernen lässt. Uebrigens sitzt derselbe auf dem verkupferten Gegenstande so fest, dass er durch heftiges Reiben durchaus sich nicht entfernen lässt.

B. *Verkupferung mittelst schwefligsauren Natrons.*

Ich hatte mir schon seit längerer Zeit die Aufgabe gestellt, mittelst eines und desselben chemischen Präparats sowohl galvanisch verkupfern, als auch versilbern und vergolden zu können. Es gelang mir endlich, nach vielfachen Versuchen, in der Auflösung des *schwefligsauren Natrons* ein solches Salz zu finden, mit welchem der obige Zweck erreicht werden kann. Ich werde im Folgendem die Resultate meiner Versuche mittheilen, welche nicht allein praktisches, sondern auch wissenschaftliches Interesse haben, indem durch dieselben Erfahrungen gemacht worden sind, welche, so viel mir wenigstens bekannt ist, bisher noch nicht gekannt waren.

Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von schwefligsaurem Natron in Wasser frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxydhydrat, oder, was noch besser ist, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat (aus Kupfervitriol-Lösung durch Aetzkali niedergeschlagen) und rührt mit einem Glasstabe gut um, so löst sich ein Antheil des Kupfersalzes in dem Natronsalze auf; man filtrirt den nicht gelösten Kupferniederschlag ab und erhält nun eine völlig wasserklare Flüssigkeit, welche Kupferoxydul und Schwefelsäure nebst Natron enthält. Die klare Flüssigkeit enthält demnach ein Kupferoxydulsalz gelöst, welches dadurch entstanden ist, dass ein Antheil des Sauerstoffes des Kupferoxyds an einen Antheil der schwefligen Säure getreten ist, wodurch Kupferoxydul und Schwefelsäure entstehen mussten. Die Gegenwart der Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum leicht nachgewiesen, die Gegenwart des Kupferoxyduls gaben Aetzammoniak und eine Lösung von gelbem blausaurem Eisenkali leicht zu erkennen, denn ersteres

zu der Kupfersalzlösung hinzugesetzt, brachte anfangs gar keine Veränderung hervor, erst nach mehreren Stunden färbte sich die wasserklare Flüssigkeit von oben her dunkelblau, und das Blutlaugensalz erzeugte in der geprüften Flüssigkeit einen ganz weissen Niederschlag. Beide Reactionen beweisen das Vorhandensein eines Kupferoxydulsalzes.

Wird diese Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Natron alkalisch gemacht, so verkupfert sich gut gereinigtes Gusseisen in derselben mit einer sehr schönen, matt rosenrothen Farbe; das als Anode dienende Kupferblech wurde stark angegriffen. Auch hier, wie in allen anderen Fällen, wandte ich nur ein constantes Kupfer-Zink-Element an, aus Gründen, die ich schon früher angegeben habe. — Gut gereinigte Gegenstände von Gusseisen verkupferten sich schon dadurch in dieser Verkupferungs-Flüssigkeit, dass sie in dieselbe hineingehängt wurden, also ohne Anwendung irgend eines Apparates; die Farbe war matt rosenroth. Die Verkupferung sitzt völlig fest und verträgt den Polirstahl. Auch Gegenstände von Zink lassen sich mit der letztgenannten Kupferoxydul-Natron-Lösung verkupfern, allein die Farbe der Verkupferung ist nicht so schön als mit dem Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali-Kupferoxyd. Wird jedoch die Flüssigkeit zu concentrirt angewandt und ist der Strom verhältnissmässig zu stark, so sitzt die Verkupferung nicht fest.

Dass die Flüssigkeit alkalisch reagiren muss, ist für alle Fälle zu bemerken, da sich in einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron Gegenstände von Gusseisen oder Zink unverändert rein erhalten, wenn sie auch mehrere Stunden lang gleichzeitig der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt sind, wogegen in reinem Wasser liegend die genannten Metalle sehr bald oxydirt werden.

Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali löst schon bei gewöhnlicher Temperatur (15° Cels.) Kupferoxydhydrat und kohlensaures Kupferoxydhydrat auf; die abfiltrirte Flüssigkeit hat eine blaue Farbe, es wollte mir aber nicht gelingen, mit dieser Kupferauflösung Gusseisen oder Zink zu verkupfern.

C. *Versilberung mittelst schwefligsauren Natrons.*

In Dingler's polyt. Journal, Bd. 92. S. 184. 279 ist ein Verfahren des Herrn Becquerel mitgetheilt, mittelst einer Auf-

lösung von Chlorsilber in Chlornatrium (Kochsalz) zu versilbern *). Ich habe diese Angaben wiederholt und bin zu folgendem Resultate gelangt. Ich bereitete mir Chlorsilber und trug dasselbe noch feucht in eine concentrirte, kochende, wässrige Auflösung von Kochsalz, filtrirte die heisse Flüssigkeit und brachte sie in einer Porcellanschale zum Sieden. In diese kochende Flüssigkeit wurden nun gut gereinigte Gegenstände aus Kupfer und ächter Bronze (Kupfer und Zinn) einige Secunden lang hineingehangen, wobei sich dieselben alsbald mit einem zarten Silberüberzuge bedeckten; sie wurden nun sogleich aus der Salzlösung herausgenommen, in Wasser gut abgespült und mit gepulvertem Weinstein geputzt. Die so versilberten Gegenstände hatten eine rein silberweisse Farbe, allein die Versilberung war nur sehr dünn. Auch gegossene Messinggegenstände wurden auf diese Weise, ja schon durch blosses längeres Einlegen in die Silbersalz-Lösung, versilbert, allein die Versilberung ist nicht von der Schönheit, dass man diese Methode für die Praxis empfehlen kann, auch ist die Ablagerung des Silbers viel zu dünn. Lässt man die Gegenstände länger als einige Secunden in der kochenden Flüssigkeit, so schlägt sich das Silber auf die Objecte als graues, leicht abwischbares Pulver nieder.

Weit bessere Resultate giebt die von dem Artillerie-Lieutenant Herrn Siemens angegebene Versilberungs-Flüssigkeit, nämlich die Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in unterschwefligsaurem Natron. (Siehe die galvanische Vergoldung und Versilberung u. s. w. von Dr. L. Elsner. Berlin 1843, S. 266 u. ff.) In einer solchen Silberauflösung versilbern sich, wie ich gefunden habe, ohne Batterie, durch blosses Hineinlegen, Gegenstände von Bronze, Messing, Gusseisen, Neusilber recht gut, nur muss die Flüssigkeit nicht concentrirt angewandt werden, denn sonst findet keine Adhäsion statt zwischen dem niederfallenden Silber und der Oberfläche der Gegenstände, welche, wie sich von selbst versteht, vorher sorgfältig gereinigt sein müssen. Auch mittelst Zink-Contact versilbert die genannte Silberlösung gut. Die Farbe der mit Weinstein geputzten versilberten Gegenstände ist rein silberweiss und blank. Durch Anwendung der

*) *Anmerk. d. Red. d. Verh.* Eine solche Versilberung ist der längst bekannte Silbersud, nur dass man dabei einen Zusatz von Weinstein anwendet.

.tterie kann die Versilberung beliebig stark gemacht werden. ; hat mir jedoch geschienen, als wenn die Farbe der Versilbe- ng bei längerem Einliegen der Objecte in der Versilberungs- üssigkeit, und bei Anwendung von Daniell'schen constanten ementen, eine gelblich-weisse Nüance annehme, welche Er- heinung wahrscheinlich darin ihren Grund hat, dass sich theil- eise schweflige Säure bildet, unter Abscheidung von Schwefel.

Da ich schon gefunden hatte, dass die Kupferoxydhydrate schwefligsaurem Natron sich auflösen, so versuchte ich gleich- lls, ob kohlensaures Silberoxyd in einer concentrirten Lösung n schwefligsaurem Natron sich auflöse, und fand, dass diess in r That der Fall war. Ich löste nun frisch gefälltes, ausge- aschenes kohlensaures Silberoxyd in dem genannten Natronsalze if und versuchte diese Silberlösung als Versilberungs-Flüssig- eit anzuwenden. Das schwefligsaure Natron ist einfacher dar- istellen als das unterschwefligsaure Salz, und da letzteres aus sterem dargestellt werden muss, so ist das schwefligsaure Natron ich billiger im Preise. In der mit Wasser verdünnten Lösung s genannten Silbersalzes versilberten sich, mittelst eines Da- iell'schen Elements, schnell und recht gut Gegenstände von essing, Bronze, Kupfer, Zinn, besonders wenn letzteres vor- er mit dem weinsteinsauren Kali-Kupferoxyd-Doppelsalze ver- upfert worden war. Das als Anode gebrauchte Silberblech löst ch kräftig auf. Die Gegenstände müssen nach einiger Zeit aus er Flüssigkeit herausgenommen, mit Weinsteinpulver abgeputzt nd hierauf wieder auf's Neue in die Versilberungs-Flüssigkeit ingelegt werden. Man kann auf diese Weise die Gegenstände nmer stärker versilbern, da nach jedem Einlegen sich wiederum af's Neue Silber auf die Objecte niederschlägt; Leuchter aus Mes- ng und Esslöffel aus Zinn, vorher verkupfert, hatten das An- hen wie schön weisses Silber. Ist die Versilberungs-Flüssig- eit zu concentrirt, so fällt das Silber pulverförmig nieder.

Während der Entwickelung des galvanischen Stromes trübt ch die Flüssigkeit, es bildet sich ein zarter grauer Nieder- hlag in derselben und zarte seidenglänzende Nadeln scheiden ch aus; diese Ausscheidung hat ihren Grund in der Bildung von etallischem Silber und schwer löslichem schwefelsaurem Silber- xyd. Die Trübung ist jedoch der Versilberung der Gegenstände archaus nicht hinderlich, da sich fortwährend bei gutem Gange

der Operation die Silber-Anode auflöst. Hat sich nach einiger Zeit ein ziemlich bedeutender grauweisser Niederschlag gebildet, so kann man denselben in reiner Salpetersäure auflösen, die Lösung mit Regenwasser verdünnen, aus derselben durch kohlensaures Kali oder Natron kohlensaures Silberoxyd niederschlagen und dieses wiederum zu einer frisch zu bereitenden Silberlösung verwenden. Vorräthig kann man diese Versilberungs-Flüssigkeit nicht halten, weil nach längerer Zeit alles aufgelöste Silber theils als metallisches Silber, theils als schwefelsaures Silberoxyd sich ausscheidet. — Auch vermittelst Zinkcontact versilbert die zum Kochen erhitzte Versilberungs-Flüssigkeit andere metallene Gegenstände, besonders vorher gut gereinigte Gegenstände von Messing, sehr schön matt weiss; jedoch scheidet sich hierbei grauschwarzes metallisches Silber aus, wodurch die Auflösung sehr bald erschöpft wird.

Ich habe mit der genannten Silberlösung ziemlich grosse Gegenstände aus Bronze und Messing versilbert, und die hierdurch erhaltene Versilberung zeigte nach dem Abputzen mit einem Brei aus gepulvertem Weinstein und Wasser eine schön rein weisse Silberfarbe.

Aus der Mittheilung der so eben aufgeführten Resultate geht demnach mit Bestimmtheit hervor, dass kohlensaures Silberoxyd in einer concentrirten Auflösung von schwefligsaurem Natron sich auflöst, eine Beobachtung, die mir wenigstens bisher noch nicht bekannt war, und dass eine solche mit Wasser verdünnte Auflösung sich zur galvanischen Versilberung ganz gut eignet.

D. *Die Vergoldung ohne Anwendung von Cyankalium.*

a. *Vergoldung mittelst (salzsauren Kali-Goldoxyds) Chlorkaliums + Chlorgold.*

Man löst einen Theil Goldchlorid und 4 Theile Chlorkalium in Regenwasser auf, macht die Lösung durch kohlensaures Kali etwas alkalisch, verdünnt hierauf mit so viel Wasser, bis die Farbe derselben hellgoldgelb geworden ist. Mit dieser Goldlösung wurden Gegenstände aus Kupfer, Silber, Neusilber, Bronze theils durch die Batterie, theils durch Erhitzen mit Zinkcontact, *rein goldgelb* vergoldet; allein beim Erhitzen unter gleichzei-

ι Zinkcontact bildete sich ein brauner Niederschlag, metalli-
Gold. Dieser Niederschlag wird nach beendigter Vergol-
abfiltrirt und wieder in Königswasser aufgelöst. Da eine
e Gold-Ausscheidung bei der Contactvergoldung mit gelbem
urem Eisenkali nicht stattfindet, so verdient dieses Salz zu
genannten Zwecke den Vorzug.

ergoldung mit schwefligsaurem Natron und Goldoxyd-Ammoniak.

ch habe schon oben angegeben, dass Herr Siemens zur
lberung eine Auflösung von kohlensaurem Silberoxyd in einer
ng von unterschwefligsaurem Natron oder Kali anwendet; eben
endet derselbe zur Vergoldung eine Auflösung von Goldoxyd-
oniak (Knallgold) in demselben Salze an (s. die Citate bei der
lberung). Statt des unterschwefligsauren Natrons habe ich das
efligsaure Natron angewendet und gefunden, dass frisch ge-
s und ausgesüsstes Goldoxyd-Ammoniak (erhalten durch Fäl-
einer Auflösung von Goldchlorid durch Aetzammoniak im Ue-
huss) in einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Na-
ich leicht zu einer gelben klaren Flüssigkeit auflöst. Diese mit
nsaurem Natron stark alkalisch gemachte Auflösung vergol-
mittelst der Batterie Silber, Bronze, Messing, Kupfer, Neu-
; allein die Farbe der Vergoldung hatte ein hellbräunlich-
s Ansehen und nicht die schöne rein goldgelbe Farbe der
oldung, mit gelbem blausaurem Eisenkali oder mit Cyankalium
stellt. Eben dieselbe hellbräunlich-gelbe Farbe zeigte die
oldung mit der Auflösung von Goldoxyd-Ammoniak in unter-
efligsaurem Natron, ja der Unterschied in der Farbe, gegen
ergoldung mit Cyankalium oder gelbem blausaurem Eisenkali,
hervortretend, dass man es den Gegenständen sogleich an
arbe der Vergoldung anzusehen im Stande ist, ob dieselbe mit
inen oder den andern Präparaten erzeugt worden ist.

rgoldung mittelst gelben blausauren Eisenkali's und Goldoxyd-Ammoniaks.

Unter allen Salzen, welche das Cyankalium bei der galvani-
Vergoldung zu ersetzen im Stande sind, bleibt, meiner Ue-
ugung nach, einzig und allein das gelbe blausaure Eisenkali
ige Präparat, welches sich am meisten dazu eignet und den

gemachten Anforderungen am besten entspricht; man möge i[...]
eine der vielfach gegebenen Vorschriften zur Darstellung [...]
Vergoldungsflüssigkeit mittelst gelben blausauren Kali's [...]
zen, stets wird man finden, dass die Resultate, welche [...]
verschiedenen dargestellten Vergoldungsflüssigkeiten [...]
werden, immer dieselben sind*); die Resultate aller der [...]
ten Arbeiten geben den nicht mehr zurückzudrängenden Be[...]
dass mittelst gelben blausauren Eisenkali's sich eine völlig [...]
gende Vergoldung erzielen lasse.

Es ist hier nicht der Ort, auf die verschiedenen Einwürfe [...]
gen die Anwendung des gelben blausauren Eisenkali's für die [...]
xis zu antworten, und gegen die Vortheile des Cyankalium [...]
ähnlichen Fällen abzuwägen; es muss rein der Ansicht des [...]
schen Arbeiters überlassen werden, welches der beiden Präp[...]
ihm zu seiner speciellen Anwendung am meisten geeignet er[...]
nen wird. So ist est beispielsweise richtig, dass ein als [...]
gebrauchtes Goldblech bei Anwendung einer mit gelbem bl[...]
rem Eisenkali bereiteten Goldlösung so gut wie nichts an Ge[...]
verliert, selbst nach mehrstündiger Wirksamkeit des elektri[...]
Stromes, woraus demnach hervorgeht, dass sich die Goldl[...]
nach und nach erschöpfen muss, was bekanntlich bei Anwe[...]
von einer mit Cyankalium bereiteten Goldlösung der Fall [...]
ist, indem sich hierbei das als Anode dienende Goldblech nach
nach auflöst. — Allein die an Gold erschöpfte Lösung von ge[...]
blausaurem Eisenkali kann ja auf die einfachste und sch[...]
Weise durch einen neuen Zusatz von Goldchlorid, oder Gold[...]
zum Vergolden wieder tauglich gemacht werden. Dagegen [...]
chen die Gefahrlosigkeit und Nichtzersetzbarkeit des gelben [...]
sauren Eisenkali's gar sehr für die Anwendung desselben im [...]
gleich zu dem höchst giftigen und leicht veränderlichen Cy[...]
lium, besonders da die Farbe der Vergoldung mit dem einen [...]
parat eben so schön ist als mit dem andern, ja mit gelbem [...]

*) Man vergleiche nur über diesen Gegenstand die Mittheilungen [...]
Jacobi über das Verfahren des Herrn Briant; Dingler's polyt. J[...]
Bd. LXXXVII. S. 283; Fehling über die galvanische Contact-Ver[...]
und Versilberung, das. Bd. LXXXVII. S. 290. Ferner v. Frankenst[...]
über die Contact-Vergoldung eines $7\frac{1}{2}$ Fuss hohen kupfernen Thurmkr[...]
der Kirche zu Gaming in Niederösterreich mit 22 Zoll langem Quer[...]
das. Bd. XC. S. 110, und die Resultate meiner Versuche über diesen Ge[...]
stand, in den Jahrgängen der Verhandlungen 1842, 1843.

rem Kali fast noch feuriger goldgelb als mit Cyankalium; auch die
ıerhaftigkeit der Vergoldung ist mit beiden Salzen ganz gleich,
ausgesetzt die Operation ist richtig geleitet und nicht übereilt
rden. Ich besitze z.B. einen silbernen, mit blausaurem Kali vergol-
en Theelöffel, welcher täglich im Gebrauch ist und beim Reinigen
hts weniger als geschont wurde, und dieser hat nach Verlauf
es Jahres noch dieselbe schöne feurige Goldfarbe als im An-
ge, nur an den scharfen Rändern scheint jetzt das Silber hin-
ch.

Noch auf einen Umstand will ich hier aufmerksam machen,
lcher bei der Vergoldung mit Cyankalium bisweilen verkommt,
egen nie bei Anwendung des gelben blausauren Eisenkali's.
Gegenstände bekommen nämlich bisweilen bei Anwendung
Cyankalium eine *mattweisse* Farbe. Man wusste lange nicht,
chen Grund diese Erscheinung habe. Nach mehreren deshalb
estellten Versuchen fand ich zuletzt, dass dieser weisse Ueber-
Kali ist und allemal dann sich bildet, wenn die Cyankalium-
dlösung zu wenig Gold gegen Cyankalium enthält. Auch habe
zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass dieser Fall besonders
einer langgebrauchten, viel freies Kali enthaltenden Cyanka-
ı-Lösung eintrat*). Erst neulich kam einem hiesigen Silberar-
er der Fall vor, dass, als er das Innere eines grossen silber-
Gefässes mit Cyankalium-Goldlösung mittelst des Einhängens
er Blase, in der Zink und Salzwasser enthalten waren**), ver-
den wollte, der innere, anfangs schon schwach vergoldete Raum
lig weiss wurde; durch eine Goldlösung in gelbem blausaurem
enkali erhielt derselbe sehr bald die gewünschte gute Ver-
dung.

Eine recht gute Vergoldungsflüssigkeit erhält man auch auf
gende Weise: Man löst frisch gefälltes Goldoxyd-Ammoniak in
er kochenden Auflösung von gelbem blausaurem Eisenkali auf
filtrirt dieselbe von dem braunen Eisenoxyd ab, welches sich
dieser Operation ausscheidet; die gelbe filtrirte Flüssigkeit
goldet sehr schön, sowohl glänzend als matt; jedoch bemerke
hier nochmals, dass die nach meiner Angabe bereitete Gold-
lösung mit gelbem blausaurem Eisenkali, Goldchlorid und koh-

*) S. dies. Journ. Bd. XXXIII. S. 18.

**) S. Verhandlungen 1842.

lensaurem Natron gefertigt *), eine Vergoldung von [illegible] schönen und feurigen Farbe liefert. Zur Bereitung dieser [illegible] lösung kann man auf folgende Weise verfahren: Man nimmt [illegible] Theil trocknes Goldchlorid, löst dasselbe in wenig Regen[illegible] auf und setzt dieser Lösung Aetzammoniak im Ueberschuss [illegible] filtrirt den hell gelbbraunen Niederschlag ab, süsst ihn [illegible] genwasser aus und schüttet ihn noch feucht in eine kochende [illegible] lösung, von 2 Theilen gelben blausauren Eisenkali's in 12 Th[illegible] Wasser bereitet, worin derselbe, unter Ausscheidung von [illegible] oxyd, sich auflöst. Die erkaltete Flüssigkeit wird filtrirt und [illegible] Gebrauch aufbewahrt. Zu meiner Vergoldungsflüssigkeit k[illegible] folgende Verhältnisse angewendet werden: Man löst 2 Th[illegible] Blutlaugensalz in 12 Theilen Wasser auf und bringt die Flü[illegible] keit in einer Porcellanschale zum Kochen, setzt derselben 1½ Th[illegible] kohlensaures Natron und nach dessen Lösung 1 Theil in [illegible] Wasser gelöstes Goldchlorid hinzu, kocht noch einige Min[illegible] und filtrirt nach dem Erkalten den entstandenen braunen Nie[illegible] schlag ab.

Was die Vergoldung durch Contact mittelst einer Goldlö[illegible] anlangt, welche mit Blutlaugensalz bereitet worden ist, so [illegible] auch ich zu bemerken Gelegenheit gehabt, dass ein Zusatz [illegible] Kochsalz die Vergoldung befördert. Eine Auflösung von me[illegible] lischem Gold (fein ausgewalztes Goldblech) in einer Auflö[illegible] von Cyankalium, oder eine mit Goldchlorid versetzte Lösung [illegible] selben Salzes, vergoldet Silber, Messing, Kupfer durch Contact [illegible] Zink, ohne Zusatz von Salz, sogleich und sehr schön.

Der von mir vor Kurzem mitgetheilte Deckgrund **) ist für [illegible] Fälle der galvanischen Ueberziehung der Metalle mit andern [illegible] tallen zu gebrauchen, also nicht allein zur Vergoldung, sond[illegible] eben so gut, wenn es gerade erforderlich sein sollte, zu der V[illegible] kupferung, Verzinnung etc. Bei der galvanischen Vergoldung [illegible] Versilberung findet derselbe hier in Berlin schon eine mehrfa[illegible] und sehr vortheilhafte Anwendung, indem er den Anforderung[illegible] der Praktiker völlig entspricht. — Die Wiedergewinnung [illegible] Goldes aus einer mit Blutlaugensalz bereiteten Lösung an[illegible] gend, so wird sich diese Operation noch am einfachsten auf [illegible]

*) S. Verhandlungen 1842 und 1843.

**) S. Verhandlungen 1844. S. 235, dies. Journ. XXXIV. 482.

..e Weise bewerkstelligen lassen. Die Lösung wird zur Trock-
..eingedampft, der trockne Rückstand in einem hessischen
..elztiegel geschmolzen, damit sich Cyankalium bilde, worauf
..nhalt des Tiegels mit Wasser digerirt wird, wodurch sich das
..in Cyankalium löst. Man filtrire nun und zerlege das Filtrat
..ichtig mit Salzsäure im Ueberschuss, wodurch das aufgelöste
..d als gelbbrauner Niederschlag (Cyangold) niederfallen wird.
..ser Niederschlag, getrocknet und geglüht, hinterlässt metalli-
..es Gold.

Am Schlusse dieser Arbeit wollte ich noch meine Ansichten
..r die praktische Anwendbarkeit der von Woolrich*) ange-
..enen Methode, mittelst Magneto-Elektricität auf galvanischem
..ge Metalle mit anderen Metallen zu überziehen, hier ausspre-
..n, weil es mir ganz am Orte erschien. Woolrich bedient sich
.. schwefligsauren Kali's, um Goldoxydhydrat, zur Versilberung
..wefligsaures Silberoxydhydrat, und zur Verkupferung kohlen-
..res Kupferoxydhydrat darin aufzulösen und mit der klaren
..ssigkeit die Versuche anzustellen. Uebrigens ist über das
..mische Verhalten dieser einzelnen Metalllösungen gar Nichts
..ter gesagt. Die Auflöslichkeit des kohlensauren Silberoxyds,
.. Goldoxyd-Ammoniaks, des Kupferoxyds und kohlensauren
..feroxydhydrats in einer concentrirten Lösung von schweflig-
..rem Natron habe ich beobachtet, *ehe* mir das Verfahren des
..rn Woolrich bekannt war. Ich bin also ganz unabhängig
..ch mich selbst auf diese Thatsachen gekommen, die ich in kei-
..r der neueren Lehrbücher der Chemie mitgetheilt und mich da-
.. veranlasst fand, über das chemiche Verhalten dieser bisher
..it gekannten Lösungen einige Versuche anzustellen.

Der Grund, warum ich erst jetzt die Abhandlung des Herrn
..oolrich gründlich las, ist einfach der, dass ich gleich nach
..i Bekanntwerden der magneto-elektrischer Vergoldung dasselbe
.. die allgemeinere praktische Anwendung und Verbreitung un-
..ktisch fand, daher nicht weiter genaue Kenntniss davon nahm.
..praktisch für die allgemeinere Verbreitung scheint mir dieses
..fahren aus folgenden Gründen. Der Apparat ist viel zu kost-
..elig, als dass derselbe allgemeinere Anwendung finden dürfte,
..er wohl über 100 Thaler im Preise zu stehen kommen möchte;

*) Hessler's Zeitschrift 1843, S. 331. 333, entnommen aus dem
..ertory of patent-inventions 1843, April, p. 210.

ferner ist eine doch möglich werdende Reparatur desselben n
so leicht in kleineren Orten nicht gut ausführbar; dagegen sind
Daniell'schen constanten Ketten, die einfachen Blasenapp
überall leicht herzustellen und ihre Beschaffung durchaus n
kostspielig; bedenkt man nun gar noch, dass sich mittelst blo
Contacts mit Zink vergolden und versilbern lässt, so wird die
gemeinere Verbreitung dieser magneto-elektrischen Methode ni
mehr zweifelhaft.

Aus den so eben mitgetheilten Resultaten geht demnach
Bestimmtheit hervor, dass die galvanische Vergoldung, Vers
rung und Verkupferung sich auch *ohne* Anwendung des Cy
liums bewerkstelligen lasse, daher dem Praktiker in's Künftig
Wahl bleiben wird, nach seiner Ansicht des einen oder des
ren Verfahrens sich zu bedienen, ein Vortheil, der schon in s
von nicht geringer Bedeutung ist, als durch denselben der l
tiker nicht nothwendig an die Anwendung eines und desselben
parates gebunden ist; eine Einschränkung, die nicht ander
hemmend auf die allgemeinere Anwendung und Verbreitung
galvanischen Ueberziehung der Metalle mit anderen einw
konnte, welcher Umstand vorzugsweise bei der galvanischen
kupferung des Gusseisens, Zinks und Zinns von sehr grosse
deutung ist, wie ich oben schon mehrere Male besonders he
zuheben Gelegenheit hatte.

II. Ueber die Bereitung der durch Kohle gereini Schelllack-Lösung.

Um weisse Hölzer mit einer Politur zu überziehen, be
man sich zeither in der Kunsttischlerei gewöhnlich einer a
bleichtem Schelllack bereiteten spirituösen Lösung. Die
chung des Schelllacks geschieht im Grossen gewöhnlich
Chlor oder durch Chlorverbindungen, und dann kostet der gebl
Schelllack etwa 25 bis 30 Silbergroschen das Pfund, wenn de
orange Schelllack 9 bis 10 Sgr. im Preise steht. Enthält der
Chlor, Chlorverbindungen, oder durch schweflige Säure gebl
Schelllack nur noch eine sehr kleine Menge des zum Bleich
gewendeten Präparats, so kann der sehr unangenehme Fa
treten, dass beim Poliren der Tischlerarbeiten, welche me
eingelegte Verzierungen enthalten, letztere mehr oder w
anlaufen (blind werden). Gäbe es nun eine Methode, nac

die Auflösung des gelben Schelllacks so gereinigt werden
, dass zu dieser Reinigung kein Chlor, schweflige Säure,
sonst ähnliche Substanzen anzuwenden nöthig wären, so
e hierdurch ein zweifacher Vortheil erreicht werden. Ein-
wäre bei einer solchen Politur nicht das Mindeste beim Poli-
mit Metall eingelegter Tischlerarbeiten zu befürchten, und
tens würde dieselbe bei weitem minder kostspielig sein als
Auflösung des gebleichten Schelllacks in Weingeist. Ich habe
alb schon im vorigen Frühjahre einige Versuche angestellt
die hierdurch erhaltenen Resultate versprachen einen völlig
ünschten Erfolg; ich machte damals in einer kurzen Mittheilung
der hiesigen polytechnischen Gesellschaft dieselben öffentlich
annt, und sie gingen alsdann in das Berliner Gewerbe-, Industrie-
Handelsblatt, Bd. 12. S. 80 über. Seit jener Zeit habe ich die
suche über diesen, für die Kunsttischlerei wichtigen Gegen-
d weiter fortgesetzt, besonders da ich von vielen Seiten dazu
gefordert wurde.

Um den in Rede stehenden Zweck zu erreichen, richtete ich
ich von vorn herein meine Aufmerksamkeit auf die Anwendung
r Kohle überhaupt. Die Versuche mussten aber mit den bei-
Hauptarten der Kohlen angestellt werden, mit Thierkohle
d mit ausgeglühter Holzkohle. Eine Reihe deshalb angestell-
r Versuche ergab das Resultat, dass nur die Thierkohle (ge-
rnte Knochenkohle, wie sie etwa zur Reinigung des Klärsels
nutzt wird) ein brauchbares und allen Anforderungen entspre-
hendes Resultat zu liefern im Stande war. Zu diesem Zweck
rden gleiche Quantitäten heller Schelllack in Weingeist von
5 Proc. R. (90 Proc. Tralles) bei Digestionswärme aufgelöst und
der Auflösung die respectiven Kohlen hinzugesetzt; die Dige-
ion wurde nun mehrere Tage, am besten unter gleichzeitiger
ssetzung der Einwirkung des directen Sonnenlichtes, fortge-
tzt und hierauf die Lösung durch graues Löschpapier filtrirt.
ie filtrirte Lösung der mit Thierkohle digerirten Politur hatte
ne hellbräunliche Farbe, war hell und klar, und mit derselben
ssen sich Ahorn-, Birken-, Pappel- und selbst das so schwierig
ne schöne Politur annehmende Polisanderholz ganz vortrefflich
liren; dagegen war die mit ausgeglühter Holzkohle digerirte
litur nach der Filtration dunkler gefärbt, als sie vor der Dige-
ion mit Holzkohle gewesen war. Es ist daher nur die Anwen-

dung der gekörnten (gemahlenen) Knochenkohle zu empfehlen. Die Bereitung der durch Knochenkohle gereinigten Schelllacklösung lässt sich, auch in grösserem Maassstabe, auf nachstehende einfache Weise leicht bewerkstelligen.

Man schüttet in einen Glaskolben eine beliebige Quantität gelben Schelllack, vorher in kleine Stückchen zerbrochen, giesst auf denselben Weingeist von 90 Proc. Tr. und erwärmt auf dem Stubenofen, oder im Sommer in der Sonne, bis der Schelllack sich gelöst hat; hierauf setzt man der Lösung etwa so viel gröblich gemahlene Knochenkohle hinzu (nicht so gut die feingemahlene, weil beim Filtriren leicht Kohlentheilchen mit durch das Filtrum gehen), dass das Ganze ein recht dünner Brei geworden ist. Man verschliesst das Gefäss nicht ganz luftdicht und lässt es so einige Zeit an der Sonne stehen; nach 8 bis 14 Tagen filtrirt man eine kleine Probe ab und sieht zu, ob sie eine hell gelbbräunliche Farbe angenommen hat und ob sie, bei einem kleinen Versuche, eine klare, reine Politur auf hellem Holz liefert. Ist dieses der Fall, so wird das Ganze durch graues Löschpapier filtrirt, wobei man gut thut, eines Blechtrichters mit doppelter Wandung sich zu diesem Zwecke zu bedienen, ähnlich wie diess zu geschehen pflegt bei der Filtration der spirituösen Seifenauflösungen zur Darstellung der sogenannten Transparent-Seifen, des Opodeldoks u. s. w. In den Zwischenraum des Trichters wird nämlich heisses Wasser gegossen und die obere Oeffnung mit einem Blechdeckel verschlossen. Durch diese Vorrichtung wird die spirituöse Lösung warm erhalten, daher sie schneller durchläuft und die Poren des Papiers nicht verklebt; ferner wird durch die Bedeckung des Trichters das Verdampfen des Weingeistes verhindert. Die zuerst filtrirte Politur kann besonders aufbewahrt werden, sie wird zum Grundpoliren gebraucht; auf die im Trichter zurückgebliebene Kohle wird nochmals Weingeist aufgegossen, und die durchfiltrirte Flüssigkeit zum Nachpoliren, Ueberpoliren, angewandt.

Die durch Knochenkohle gereinigte Schelllacklösung hat zwar eine bräunlichgelbe Farbe, ist jedoch völlig klar und durchsichtig; wird sie mit Weingeist verdünnt, so erscheint dieselbe nur noch wenig gelbbräunlich gefärbt, und in diesem Zustande kann sie zur Politur ganz weisser Holzarten, wie Ahorn-, Pappel-, Lindenholz verwandt werden; die Politur des Holzes hat dadurch keinen Stich in's Gelbliche erhalten, denn es ist nur zu berück-

atigen, dass eine starke (concentrirte) Auflösung von ge-
ichtem Schelllack gleichfalls einen Stich in's Gelblich-bräun-
ne zeigt.

Mehrere hiesige Tischlermeister bedienen sich bei ihren
beiten der durch Kohle gereinigten Schelllack-Politur und sind
t den erhaltenen Resultaten völlig zufrieden; auch aus Braun-
weig ist mir die Mittheilung geworden, dass dort mit der be-
riebenen Politur allen Anforderungen entsprechende sehr
nstige Resultate erhalten worden sind.

III. Ueber die Darstellung grüner arsenikfreier Kupferfarben.

Im Jahre 1832 wies ich in einer Arbeit: „Ueber die Identität
s rothen Farbstoffes in den rothen Blumen und in den vom
rbst roth gefärbten Blättern“ *) nach, dass das, wie schon der
tel der Abhandlung aussagt, in den genannten Pflanzen-Organen
rhandene rothe Pigment in allen dieselben chemischen Eigen-
haften besitzt. Im Jahre 1844 suchte Preisser zu beweisen,
ss die verschiedenen, in der Pflanzenwelt vorhandenen Farb-
offe nur verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben ur-
rünglich farblosen Princips seien **).

Ich habe unter meiner Aufsicht in dem Laboratorium des
önigl. Gewerbe-Instituts eine ziemlich grosse Anzahl von Ver-
chen über das Verhalten der organischen Farbstoffe gegen
eagentien anstellen lassen, indem ich die Ueberzeugung hatte,
ss hierdurch Resultate erhalten werden dürften, welche für die
chnische Chemie nicht ohne Interesse sein möchten, eine Vor-
ssetzung, welche auch in der That als völlig begründet sich
wiesen hat, wie ich durch nachstehende Mittheilungen näher
seinanderzusetzen gedenke.

Ehe ich jedoch zu dem eigentlichen Hauptgegenstande dieser
beit übergehe, will ich zu der Abhandlung des Hrn. Preisser
merken, im Gegensatz mit der Beobachtung dieses Chemikers,
ss als ganz allgemein nothwendig bei den im hiesigen Laborato-
im angestellten Versuchen sich herausgestellt hat, eine farblose
rbindung, im aufgelösten Zustande, zwischen Farbstoff und

*) S. Schweigger's Jahrbuch der Chemie etc. Bd. LXV.
**) S. *Journal de Pharmacie*, *Mars et Avril* 1844, in dies. Journal,
l. XXXII. S. 129.

Schwefelwasserstoff annehmen zu müssen, welche jedoch ihre respective Farbe wieder erlangt, wenn das Gas völlig entfernt worden ist. Werden nämlich die Verbindungen der verschiedenen Farbstoffe mit Bleioxyd in Wasser suspendirt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, so erscheint die mit Gas im Ueberschuss imprägnirte Flüssigkeit wasserhell; wird dieselbe nun in einem völlig damit erfüllten Kolben, der mit einem Gas-Entwickelungsrohr versehen ist, erwärmt, so tritt, in dem Maasse als Schwefelwasserstoffgas entweicht, auch die ursprüngliche Farbe der zur Untersuchung angewandten Farbstofflösung wieder auf. Diese Resultate wurden erhalten mit den Auflösungen von Chlorophyll, Alkanna, Röthe, rothem Sandelholz und den verschiedenen gelben Pflanzenfarben.

Bei der Untersuchung einiger gelber Lackfarben und der hierauf folgenden Prüfung der gelben Pflanzen-Pigmente gegen Reagentien beobachtete der mit den Versuchen beschäftigte Zögling des Instituts, Lohage, dass einige derselben, mit Kupfervitriol-Lösung und gleichzeitig im Ueberschuss mit Aetzkalilösung versetzt, sehr schöne grüne Niederschläge erzeugen; fortgesetzte Versuche, mit den wässerigen Auszügen der verschiedensten gelben Pflanzen-Pigmente angestellt, führten zu dem Resultate, dass die Erzeugung grüner Farben von verschiedenen Nüancen, unter Anwendung der oben angegebenen Reactionsmittel, eine den gelben Farbstoffen zukommende allgemeine Eigenschaft sei. So entstand z. B. mit dem Auszug von Wau ein schön hellgrüner, mit Quercitron ein tief dunkelgrüner, mit Gelbholz ein dunkelgrüner, mit Fisetholz ein bläulich-hellgrüner, mit Gutti ein ähnlich gefärbter, mit Gelbbeeren (persischen Beeren) ein herrlich dunkelgrüner, mit Curcuma ein dem Wau ähnlich grüner, mit Orlean ein hellgrüner, mit Berberisholz ein schön dunkelgrüner Niederschlag. Auch aus dem gelb gefärbten Wasser, welches bei der Wasserröste des Flachses erhalten und bisher als völlig nutzlos weggegossen wird, kann durch Zusatz von Kupfervitriol- und Aetzkalilösung eine tief dunkelgrüne Farbe dargestellt werden.

Zu beachten ist hierbei, dass, sollen die Farben schön ausfallen, es durchaus nothwendig ist, aus den Auszügen der gelben Pflanzen-Pigmente, welche, etwa wie Gelbholz, sehr viel Gerbstoff enthalten, den letztern vorher durch Leimlösung niederzu-

schlagen und die von dem Leimniederschlage abfiltrirte gefärbte Flüssigkeit erst alsdann mit Kupfervitriol- und Aetzkalilösung zu behandeln. Ohne Zusatz von Aetzlauge, durch alleinigen Zusatz von Kupfervitriollösung zu den Farbstoff-Auszügen, entsteht nur eine bläulich-grüne Färbung, nie aber ein schön grüner Niederschlag.

Die gut ausgesüssten und im Trockenofen bei 20 bis 30° C. getrockneten Niederschläge besassen folgende Eigenschaften: Sie hatten durch die erwähnte Temperatur nichts an Reinheit der Farbe verloren, sie widerstehen daher einer Wärme von 20 bis 30° C.; erst zwischen 50 und 60° C. fängt die grüne Farbe an, in eine mehr olivengrüne überzugehen; bei 100° ist sie olivenbraun geworden. Durch die Einwirkung der Alkalien und des gebrannten Kalks wird die grüne Farbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; auch vom hellen Tageslicht erlitt dieselbe, selbst nach mehreren Wochen, durchaus keine merkliche Veränderung. Die Zusammensetzung der völlig lufttrocknen Niederschläge ergab sich nach der mit ihnen angestellten chemischen Analyse wie folgt: in 100 Theilen aus 72,5 Kupferoxyd, 16,5 Wasser und 11,0 Pigment. Diese Zahlen können als annähernd übereinstimmend für die verschiedenen grünen Niederschläge betrachtet werden. Die Analyse wurde mit den aus Quercitron-Pigment erhaltenen grünen Niederschlägen angestellt.

Die Reinheit der grünen Farben, ihre Beständigkeit gegen Alkalien, Erden und Licht, die Wohlfeilheit ihrer Darstellung, die Nichtanwendung der giftigen arsenigen Säure (weissen Arseniks) bei ihrer Bereitung, welche bisher ein nothwendiger Zusatz war für die Gewinnung guter und brauchbarer grüner Farben; alle die genannten Eigenschaften sprechen dafür, dass dieselben für die technische Anwendung als Anstrich- und Tusch-Farben, überhaupt als sogenannte grüne Farbelacke künftig von Wichtigkeit werden können.

Ehe ich zu der Mittheilung der Vorschrift zur Darstellung der genannten Farbelacke in specieller Beziehung übergehe, will ich mir erlauben, auf zwei Fälle aufmerksam zu machen, welche mir begegnet sind und dazu dienen sollen, vor der Anwendung arsenikhaltiger grüner Kupferfarben als Anstrich, vorzugsweise für Schlafstuben, zu warnen, besonders wenn letztere feucht sind

und nicht gehörig gelüftet werden können *). Es ist hier nicht der Ort und auch nicht mehr nöthig, auf die Giftigkeit arsenikhaltiger Kupferfarben aufmerksam zu machen, da dieser Gegenstand schon oft von allen Seiten als sehr wichtig hervorgehoben worden ist, daher ich weitere Angaben von Vergiftungsfällen durch die genannten Farben füglich zu übergehen mich veranlasst finde. Nur eins mag hier noch erwähnt werden, nämlich, dass selbst die Flüssigkeit, welche bei der Bereitung arsenikhaltiger Kupferfarbe über den entstandenen grünen Niederschlägen steht, noch sehr giftig sein kann, wenn nicht alle arsenige Säure durch das Kupfersalz niedergeschlagen worden ist.

Um die grünen Farben, aus Pflanzen-Pigmenten und Kupfervitriol erzeugt, im grösseren Maassstabe zu bereiten, soll als Repräsentant für alle übrigen die Darstellung des Wau-Grüns mitgetheilt werden, wie es in grösseren Quantitäten von dem etc. Lohage dargestellt wurde. Man nimmt eine beliebige Quantität zerschnittenen Wau, übergiesst ihn in einem blanken kupfernen Kessel mit Wasser und erwärmt die Flüssigkeit auf 50 bis 60° C. Zu der hierauf filtrirten Farbeflotte wird so viel Kupfervitriol-Lösung hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit eine tief dunkelgrüne Farbe angenommen hat; nun wird Aetzlauge, etwa von 10° B., so lange hinzugesetzt, bis die über dem entstandenen grünen Niederschlage stehende Flüssigkeit fast wasserhell erscheint. Nur wenn dieser Zeitpunct eingetreten ist, kann die Darstellung als gelungen betrachtet werden. Der erhaltene grüne Niederschlag wird völlig mit Wasser ausgesüsst und hierauf bei 20 bis 30° C.

---

*) Zwei Personen, in zwei verschiedenen Familien am hiesigen Orte, die früher sich stets wohl befunden hatten, kränkelten fortwährend, seitdem sie in Stuben schliefen, welche grün angestrichen waren und gleichzeitig die oben angegebenen übeln Eigenschaften hatten, d. h. feucht, dunkel und nicht luftig genug waren. Die chemische Untersuchung des abgeschabten Putzes ergab eine in demselben vorhandene, nicht geringe Quantität Arsenik. Beide Personen erhielten ihr früheres körperliches Wohlbefinden wieder, als sie nicht mehr in den bezeichneten Zimmern schliefen. Ja, in der einen Stube liess sich deutlich genug ein eigenthümlicher, zwar schwacher, aber widerlich knoblauchähnlicher Geruch wahrnehmen, welcher nach Entfernung des Putzes durch Abkratzen und hierauf erfolgtem neuen Uebertünchen der Wände mit einer andern, jedoch *nicht* grünen Farbe, nicht mehr wahrnehmbar war. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass dieser Geruch von dem bekannten, sehr giftige Eigenschaften besitzenden Arsenik-Wasserstoffgase herzuleiten ist. Dass ferner der Staub von der arsenikhaltigen Farbe für den Arbeiter sehr *nachtheilig* sein muss, versteht sich wohl von selbst. Vergl. die Chemie der *Rechtspflege*, von Hünefeld. 1832. S. 209 u. ff.

;rocknet. Wird der Kupfervitriol-Lösung gleichzeitig Alaun
gesetzt, und statt mit Aetzlauge mit kohlensaurem Alkali gefällt,
lassen sich verschiedene Nüancen hervorbringen, welche fast
s ein weit tieferes Grün darstellen, als die bisher bekannt ge-
rdenen Sorten des grünen Ultramarins, welchen man als Er-
zfarbe für die giftigen arsenikhaltigen Kupferfarben vorge-
.lagen hat, und es ist der Hoffnung Raum zu geben, dass durch
genannten grünen Farben, aus Pflanzen-Pigmenten und Kupfer-
riol gebildet, die arsenikhaltigen Kupferfarben sich mit der Zeit
rden verdrängen lassen. — So wie das Wau-Grün werden auch
anderen grünen Farben dargestellt, nur dass, wie oben schon
merkt, aus den gerbstoffhaltigen Auszügen der Gerbstoff durch
:mlösung vorher niedergeschlagen werden muss. — Was die
nennung der verschiedenen grünen Pigmente anlangt, so wird
am zweckmässigsten sein, dieselben mit dem Namen des zur
reitung angewandten Farbstoffes zu bezeichnen, also z. B. Gelb-
lzgrün, Avignongrün, Berberisgrün u. s. w.

Schliesslich will ich noch anführen, dass man auch recht an-
nehm violette Lackfarben darstellen kann, wenn z. B. Rothholz-
rbeflotten mit Alaun- und Kupfervitriol-Auflösung versetzt und
dann durch kohlensaure Alkalien niedergeschlagen werden;
ss sich auch hier verschiedene Farbenüancen, nach einem ver-
:tnissmässigen Zusatz von Kupfervitriol gegen Alaun, hervor-
ngen lassen, versteht sich von selbst; selbst diese zarten Lack-
ben, mit Gummilösung angerieben und auf Papier aufgestrichen,
n hellen Tageslichte Wochen lang ausgesetzt, verloren Nichts
der Reinheit und Zartheit der ursprünglichen Farbe. Dass
·igens die Pflanzen-Pigmente, mit Metalloxyden verbunden, als
;enannte Lackfarben der Einwirkung des Lichts bei weitem
ser widerstehen als im freien Zustande, habe ich schon vor
ıreren Jahren zu zeigen versucht *).

---

*) Vergl. Bericht des Breslauer Gewerbe-Vereins von Ostern 1831—
2. S. 8; auch habe ich damals schon auf die mögliche technische An-
lung der Niederschläge von Metalloxyden in Verbindung mit den ver-
edenen Farbstoffen aufmerksam gemacht. Es ist also hiermit ein weites
| für die Darstellung der Lackfarben eröffnet.

LV.

Ueber die Einwirkung des Jods auf einige Sa
und die daraus abgeleiteten Producte.

Von

Filhol.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. 3. Année. Decbr.* 1844.)

Vor einigen Jahren erhielt Berthemot zuerst eine sch
blaue Verbindung von Jod und Blei, welche bald darauf v
Denot erwähnt und später von Durand studirt wurde.

Um die Zusammensetzung dieser Verbindung auszumitteln
untersuchte ich zuerst die der Auflösungen, welche zu deren
Darstellung gedient hatten. Das Resultat dieser Untersuchung
zeigte, dass bei der Einwirkung von Jod auf kohlensaures Alk
in der Kälte zweifach-kohlensaures Salz, Jodmetall und jodsaures
Salz gebildet werde.

Bei der Prüfung des Verhaltens einer Auflösung von Zwei-
fach-Jodkalium auf essigsaures Blei erhielt ich einen violett-rothen
Niederschlag, welcher sehr unbeständig war und beim Erhitzen
bis auf 110° 26,66 Proc. oder 1 Aeq. Jod verlor und einen Rück-
stand von der Zusammensetzung $J_2 Pb + Pb O$ hinterliess.

Wenn man die Temperatur nicht über 110° steigen lässt, so
hat dieser Rückstand eine schöne grüne Farbe; ist dagegen die
Temperatur bis auf 130—140° gestiegen, so verliert er seine
grüne Farbe und wird gelb, ohne auch nur die geringste Sp
Jod zu verlieren.

Die Zusammensetzung dieses rothen Niederschlages ist s
dass man sie für Zweifach-Jodblei mit Bleioxyd $(2 J_2, Pb) + Pb$
oder für $J_2 Pb + J_2 Pb O$ ansehen kann.

Essigsäure zersetzt dieses Salz, es wird Jod frei, indem d
Essigsäure Bleioxyd aufnimmt, und es hinterbleibt ein neues Ox
jodür $2 J_2 Pb + Pb O$.

Dieser rothe Niederschlag macht nun einen Bestandtheil v
dem oben erwähnten blauen Körper aus. Es genügt, um dies
darzustellen, das noch feuchte Pulver des rothen Niederschlag
mit kohlensaurem Bleioxyde im *statu nasc.* zusammen zu bringe
oder besser, sich einer Flüssigkeit zu bedienen, welche beide a

einmal erzeugt. Dieses blaue Pulver ist eine Zusammensetzung einer eigenen Art, die ich *Bleijodocarbonat* zu nennen vorschlage.

Man erhält dasselbe sehr schön, wenn man mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd ein Gemenge von einem Theile Zweifach-Jodkalium und 4 Theilen kohlensaurem Kali fällt.

Endlich kann man das gewöhnliche gelbe Jodblei in ein schön blaues Pulver umwandeln.

Die Analyse dieses blauen Pulvers bestimmte mich zur Annahme der folgenden Formel:

$$J_2\,Pb + J_2\,PbO + 4\,(C_2\,O_2\,PbO).$$

LVI.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff.
1845. *No.* 3.

Ueb. d. Xanthin. Von Unger.
Ueber die Milch d. Kuhbaumes. Von Heintz.
Ueber die Natur des aus der Wechselwirkung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure entstehenden Products etc. Von Koene.
Ueb. die Fabrication der Schwefelsäure. Von Demselben.
Beiträge zur Kenntniss norwegischer Mineralien. Von Scheerer.
Ueber d. Geokronit. Von Kerndt.
Ueb. d. Carlsbader Mineralwasser. Von H. Rose.
Ueber Zersetzung der Schwefelcyan-Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff. Von Völckel.
Neue Erden in den Zirkonen. Von Svanberg.
Ueber die Atomgewichte des Schwefels u. Goldes. Von Berzelius.

Literatur.

Anfangsgründe der quantitativen mineralogisch- und metallurgisch-analytischen Chemie, durch Beispiele erläutert. Als Einleitung zu H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie, für Anfänger bearbeitet von C. F. Rammelsberg, Dr. d. Phil., Privatdocent etc. zu Berlin. Berlin, Verlag von C. G. Lüderitz. 1845.

Quellen-Literatur der theoretisch-organischen Chemie, oder Verzeichniss der vom Anfange des letzten Viertheils des vorigen Jahrhunderts bis zum Schlusse des Jahres 1844 ausgeführten chemischen Untersuchungen über die Eigenschaften und die Constitution der organischen Substanzen, ihrer Verbindungen und Zersetzungsproducte etc. Von Emil Th. Wolff, Dr. d. Phil. Halle, Eduard Anton. 1845.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik. Von Dr. G. W. Osann. Mit galvano-kaust. Abbildungen. Des 1. Beitrags 4. Lieferung. Würzburg, Voigt u. Mocker. 1845.

Grundzüge der Krystallographie. Von Dr. J. Müller, Professor etc. Mit 123 Holzschnitten. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1845.

(Besonderer Abdruck aus Graham-Otto's Lehrbuch d. Chemie.)

Dumas's Handbuch der angewandten Chemie. Aus dem Franz. von Buchner. 31. Lieferung. Nürnberg, J. L. Schrag. 1845.

LVII.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Blut und seine Bestandtheile.

Von

R. F. Marchand.

Vor acht Jahren hat Hr. G. Magnus eine Untersuchung über : im Blute enthaltenen Gasarten publicirt, in welcher er die here Ansicht, dass keine *freie* Kohlensäure im Blute enthalten , durch eine Anzahl einfacher und überzeugender Versuche derlegt *), und in der er zugleich den Beweis führt, dass neben ser Gasart noch eine gewisse Menge Sauerstoff und Stickstoff als sarten darin enthalten seien. Die scharfsinnigen Methoden, deren h Hr. Magnus bedient hat, die grosse Genauigkeit, mit welcher seine Versuche ausführte, waren kein Schutz gegen Angriffe, von verschiedenen Seiten gegen Ergebnisse einer Untersuchung gerichtet waren, die sich des Beifalls sämmtlicher Physiogen mit so vielem Rechte erfreute.

Der letzte Angriff geschah von Seiten des Hrn. Gay-Lussac. Verbindung mit Magendie hatte er einige Versuche angellt**), mit denen er die Schlüsse, welche Hr. Magnus aus den nigen zog, zu widerlegen meinte. Man konnte, bei Betrachng der Autoritäten, die sich gegenüberstanden, einen Augenck zweifelhaft sein, ob ein für die Respirationslehre mit Mühe d Anstrengung gewonnenes und so freudig begrüsstes Resulaus den dadurch verbesserten Theorien wieder entfernt wern müsste.

Hr. Magnus hat einen Theil seiner früheren Versuche wiederlt und sich namentlich davon überzeugt, dass der von dem ute aufgenommene Sauerstoff wenigstens grössten Theils nur chanisch absorbirt ist und durch andere Gasarten, z. B. durch hlensäure, wieder ausgetrieben werden kann ***).

---

*) Poggend. Ann. XL. 583. 1837.

**) *Compt. rend., Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XI. p.* 1.

***) Der Auszug aus Hrn. Magnus's Abhandlung, welcher sich in den ichten der Berliner Academie befindet, folgt in nachstehender Note:

„Hr. Magnus erwähnte zunächst die verschiedenen Ansichten, welche n über den Vorgang der Respiration aufgestellt hat, und hob gegen

Bei meinen Untersuchungen über die Respiration machte ich die Beobachtung, welche schon von andern Naturforschern ang-

---

sämmtliche Theorien, welche eine chemische Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Blute in den Lungen annehmen, besonders hervor, dass nicht zu begreifen sei, wie Blut, wenn seine arterielle Farbe durch Oxydation erzeugt ist, nachdem es durch Schütteln mit Kohlensäure dunkel geworden, durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft wieder hellroth werden und die frühere arterielle Farbe wieder annehmen könne. Denn Kohlensäure vermag nicht das Blut zu desoxydiren, und wie soll man sich vorstellen, dass das oxydirte Blut, ohne desoxydirt zu sein, zum zweiten und zum dritten Male und so oft man will, wieder oxydirt werden könne? Dieser Einwand scheint dem Verf. so entscheidend, dass er ihn für genügend hält, um jede Theorie zu widerlegen, welche eine chemische Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Blute voraussetzt."

„Darauf wendet sich derselbe zu der von ihm im Jahre 1837 aufgestellten Theorie, nach welcher der eingeathmete Sauerstoff sich nicht chemisch mit dem Blute verbindet, sondern nur absorbirt wird und so in die Capillar-Gefässe gelangt, wo er, zur Oxydation gewisser Substanzen verwandt, diese in Kohlensäure, vielleicht auch in Wasser umwandelt. Die Kohlensäure wird dann statt des Sauerstoffes von dem Blute absorbirt und gelangt mit diesem in die Lungen zurück, um bei Berührung mit der atmosphärischen Luft ausgeschieden zu werden, worauf eine neue Quantität von Sauerstoff statt ihrer absorbirt wird und dieselben Veränderungen durchmacht."

„Die Quantitäten von Sauerstoff, welche damals mittelst der Luftpumpe aus dem Blute abgeschieden werden konnten, waren nur gering. Der Verf. hat sich jetzt bemüht, grössere Quantitäten daraus darzustellen und sich überhaupt mit dem Absorptionsvermögen des Bluts, namentlich für Sauerstoffgas, beschäftigt."

„Zu dem Ende wurde das Blut mit immer erneuten Portionen atmosphärischer Luft geschüttelt, und um zu untersuchen, wie viel Luft es hiernach absorbirt enthalte, wurde es in ein übrigens ganz mit Quecksilber gefülltes Gefäss gebracht, das mit einem eisernen Hahne verschlossen war. Dasselbe wurde auf ein zweites, gleichfalls mit einem Hahne verschlossenes Gefäss geschraubt, welches Kohlensäure enthielt. Bei dem Oeffnen der Hähne fiel das Quecksilber herab und es stieg Kohlensäure zum Blut. Hierauf wurden die Gefässe getrennt und das Blut anhaltend mit der Kohlensäure geschüttelt. Sodann schraubte man das Gefäss auf ein anderes, ganz mit Quecksilber gefülltes Gefäss und liess das Gas sich in diesem sammeln. Darauf wurde wieder auf dieselbe Weise Kohlensäure zum Blut gebracht, dasselbe von Neuem geschüttelt und das Gas sodann gleichfalls in diess Gefäss gebracht, und so diess Verfahren mehrere Male wiederholt. Schliesslich wurde das aufgesammelte Gas untersucht, indem die Kohlensäure durch kaustisches Kali absorbirt, der Sauerstoff durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmt und der Rest für Stickgas genommen wurde."

„So einfach diese Versuche auch sind, so war es anfangs doch nicht möglich, sie auszuführen, weil die Zeit, welche verging, bis der Schaum nach jedem Schütteln sich gesetzt hatte, so gross war, dass das Blut sich vor Beendigung des ganzen Versuchs sich zu zersetzen anfing. Erst später gelang es, diesem Uebelstande durch Anwendung eines Tropfens Oel abzuhelfen, der, auf die Oberfläche des Bluts gebracht, den Schaum sehr bald verschwinden machte."

„Mannigfaltig wiederholte Versuche, welche nach dieser Methode mit Blut von Kälbern, Rindern und Pferden angestellt sind, haben ziemlich übereinstimmende Resultate geliefert, nämlich keiner weniger als 10 Pr

..rt wird, dass nämlich die Thiere, welche reines Wasser-..ffgas oder Sauerstoffgas athmen, in jenem Falle neben der

---

.. keiner mehr als 12,5 Proc. Sauerstoff vom Volumen des Bluts, und ..er weniger als 1,7 Proc. und keiner mehr als 3,3 Proc. Stickgas, redu-.. auf 0° Temperatur und den mittleren Barometerstand."

„Das Verhältniss, in welchem sich Sauerstoff und Stickgas in der aus .. Blute erhaltenen Luft befinden, liefert noch einen indirecten Beweis, ..s keine Luft während der Versuche von Aussen in die Gefässe einge-..ngen war, denn in diesem Falle müssten die gefundenen Mengen beider ..e nahe in dem Verhältniss zu einander stehn, in welchem sie in der ..mosphäre enthalten sind, während hier der Sauerstoff gewöhnlich 3-, oft ..nd 5mal mehr betrug als das Stickgas."

„Wiewohl der Unterschied von 10 zu 12,5 Proc. nicht unbedeutend ist, könnte es doch auffallend erscheinen, dass die Versuche noch so gut mit ..ander übereinstimmen, zumal sie, wie schon oben bemerkt, nicht die ..ze Menge der absorbirten Gase liefern, und man um so viel mehr Gas ..alten musste, je öfter man die Kohlensäure über dem Blute erneut. Diess auch in der That der Fall, allein nach 3—4maliger Erneuung war die ..rmehrung des Gases stets nur so gering, dass sie innerhalb der Beob-..tungsfehler fiel. Ausserdem sind alle Versuche unter fast gleichen Um-..nden ausgeführt. Gewöhnlich wurden gegen 400 Cb.C. Blut angewandt, .. nur bei einzelnen Versuchen weniger. Zu wenig darf man nicht neh-..n, sonst ist die Quantität des erhaltenen Gases zu gering. Das Volumen .. Kohlensäure, welche jedesmal mit dem Blute geschüttelt wurde, betrug .. weniger als das des angewandten Blutes. Sehr viel grösser konnte es ..ht genommen werden, weil sonst die Gefässe, wenn sie ganz mit Queck-..ber gefüllt waren, sich zu schwierig handhaben liessen und zu leicht zer-..chen konnten. Sie mussten schon bei der jetzigen Grösse von etwa ..0 Cb.C. Inhalt aus sehr starkem Glase besonders angefertigt werden. Sie ..ben eine hohe cylindrische Form mit engem Hals und waren nach Cubik-..ntimetern eingetheilt."

„Die Quantität von Sauerstoff, welche in Folge dieser Versuche das ..ut zu absorbiren vermag, ist, wie der Verf. gezeigt hat, hinreichend, um ..nehmen zu können, dass die ganze eingeathmete Luftmenge vom Blute ..sorbirt werde. Allein es war zweifelhaft, ob das arterielle Blut eben so ..el Sauerstoff enthalte als dieses wiederholt mit atmosphärischer Luft ge-..hüttelte, und ob nicht die erhaltenen Quantitäten nur ein geringer Theil .. wirklich aufgenommenen Sauerstoffes waren."

„Um diess zu erfahren, wurden die Versuche so abgeändert, dass das ..ut zuerst mit immer neuen Quantitäten von Kohlensäure geschüttelt wurde, .. alles absorbirte Sauerstoff- und Stickgas zu entfernen. Darauf wurde, ..ulich wie vorhin erwähnt, das Blut wiederholt mit abgemessenen Mengen ..mosphärischer Luft geschüttelt und die zurückbleibende Luft wiederum ..messen, so wie ihr Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Stickgas auf .. vorhin erwähnte Art bestimmt, wodurch sich die Menge des aufgenom-..nen Sauerstoffes und Stickstoffes ergab. Bei mehreren auf diese Weise ..geführten Versuchen betrug die Aufnahme des Sauerstoffes im Minimum .. Proc. und im Maximum 16 Proc. vom Volumen des Blutes. Von Stick-..ff wurde einige Male bis zu 6,5 Proc. aufgenommen."

„Bei einem Versuche der Art war Kalbsblut anhaltend mit atmosphäri-..er Luft geschüttelt worden, hierauf wurde es wiederholt mit Kohlensäure ..schüttelt. Es gab dadurch ab 11,6 Proc. seines Volumens Sauerstoff, ..orbirte aber dagegen 154,9 Proc. Kohlensäure. Darauf wurde diess Blut ..der mit einzelnen Portionen eines abgemessenen Quantums von atmo-..ärischer Luft geschüttelt und nahm dabei auf 15,8 Proc. Sauerstoff, gab

Kohlensäure noch Sauerstoff und Stickstoff, in diesem natürlich nur Stickstoff ausathmen. Ich habe die Thiere, ehe das Gas ihnen dargeboten wurde, in ein fast vollkommenes Vacuum gebracht, und war somit sicher, keine und nur höchst unbedeutende Luftreste in den Lungen der Thiere zu haben.

Diese Erscheinung scheint mir mit Bestimmtheit zu erweisen, dass die drei Gasarten: Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in dem Blute enthalten seien. Ehe ich mich damit beschäftigte, die Mengen dieser Gasarten in den verschiedenen Blutarten und in verschiedenen Zuständen des Thieres zu bestimmen, so suchte ich mich davon zu überzeugen, welche Rolle der Sauerstoff bei dem ersten Acte der Respiration spiele, nämlich in dem Augenblick seiner Aufnahme in den Lungen, ob er in dem arteriellen Blute aufgelöst sein könne, ohne eine chemische Reaction auszuüben, ob er bis in das Capillargefässsystem fortgeführt werden könne, um erst dort in Thätigkeit zu treten.

Die Versuche, welche ich über diese Fragen angestellt habe, sind es, welche ich hier mittheile; sie sind weit entfernt, ein

---

aber zugleich ab 138,4 Proc. Kohlensäure. Endlich wurde es nochmals mit Kohlensäure geschüttelt und gab dadurch wieder ab 9,9 Proc. Sauerstoff, während es 92,1 Proc. Kohlensäure absorbirte."

„Es geht hieraus hervor, dass man durch Schütteln mit Kohlensäure fast die ganze Menge des von dem Blute aufgenommenen Sauerstoffes wieder abscheiden kann, was wohl der schlagendste Beweis dafür sein möchte, dass der Sauerstoff nicht chemisch mit dem Blute verbunden, sondern nur absorbirt in ihm enthalten ist."

„Die Versuche zeigen, dass das Blut im Stande ist, sein ein- und ein halbfaches Volumen an Kohlensäure zu absorbiren, ein Resultat, das auch schon andere Beobachter erhalten haben. Sie zeigen ferner, dass es 10 bis 12,5 Proc. seines Volumens an Sauerstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen vermag, also 10- bis 13mal mehr als Wasser unter denselben Umständen, und dass die Aufnahme des Stickstoffes bis zu 6,5 Proc. steigt."

„Ausserdem sind Versuche nach der oben beschriebenen Methode mit wirklich arteriellem Blute von Pferden angestellt, die freilich schon sehr vorgerückt an Jahren waren. Durch das Schütteln mit Kohlensäure wurde erhalten:

Sauerstoff.	Stickstoff.
10,5	2,0
10,0	3,3,

woraus hervorgeht, dass mindestens so grosse Quantitäten von Sauerstoff im arteriellen Blute des Pferdes enthalten sind."

„Hierauf zeigt der Verf., dass, von welchen Beobachtungen über die Quantität der eingeathmeten Luft und des Blutes, das in einer gegebenen Zeit in die Lungen strömt, man ausgehen möge, das Blut nicht mehr als die Hälfte des Sauerstoffes aufnimmt, den die erwähnten Versuche darin nachgewiesen haben. Dieser Antheil wird also jedesmal in den Capillargefässen verbraucht, und der Rest, eventuell die andere Hälfte, bleibt im den venösen Blute."

Widerlegung der Magnus'schen Versuche zu sein; sie sollen sie nur in einigen Puncten erweitern.

Es ist früher die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die Kohlensäure-Entwickelung aus dem Blute bei der Respiration und beim Hindurchleiten des Wasserstoffgases durch das Blut, aus dem im Blute enthaltenen sauren kohlensauren Natron herrühren könne *). Diese Meinung ist später zurückgenommen worden, indem die Existenz dieses Salzes im Blute problematisch erschien. Man kann jedoch nicht läugnen, dass eine gewisse Aehnlichkeit existirt zwischen dem Zustande der Kohlensäure im Blute und des zweiten an Wasser gebundenen Aequivalents in den alkalischen Bicarbonaten; namentlich zeigt diess das Verhalten beider im Vacuum, beim Erhitzen und bei der Behandlung mit indifferenten, hindurchstreichenden Gasen. Ich habe daher untersucht, auf welche Weise sich die Lösung des doppelt-kohlensauren Natrons gegen hindurchstreichende Luft verhalte.

Hr. Magnus hatte schon gefunden, dass Kohlensäure auf die erwähnte Art aus der Lösung des Salzes ausgetrieben werden könne, aber nicht die Menge derselben bestimmt. Nach den Versuchen von H. Rose war es wahrscheinlich, dass das Bicarbonat vielleicht vollständig in das einfache übergeführt werden könne **).

Da unzweifelhaft die Temperatur auf diese Reaction einen wesentlichen Einfluss ausübt, so stellte ich den Versuch bei 0° und 38° C. an, um in letzterem Versuche einigermaassen die Verhältnisse, wie sie im Blute stattfinden, nachzuahmen.

Durch eine bei 0° vollkommen gesättigte Auflösung von reinem sauren kohlensauren Natron, deren Volumen 140 Cb. C. betrug, wurde ein starker Strom feuchter atmosphärischer Luft geleitet, während die in einem hohen Glascylinder sich befindende Flüssigkeit stets von schmelzendem Eise umgeben war. Nachdem anderthalb Millionen Cubikcentimeter Luft hindurchgeströmt waren, untersuchte ich die Zusammensetzung der Lösung, indem ich in zwei abgewogenen Mengen einmal das Natron, einmal die Kohlensäure bestimmte. Ich fand auf 1,785 Grm. Natron 1,892 Grm. Kohlensäure, oder auf 390 Theile Natron 402 Theile Kohlensäure.

---

*) Liebig im Handwörterbuch, Bd. I. S. 900.

**) Rose in Poggend. Ann. XXXIV. 160.

Diess ist das Verhältniss wie 2 Aeq. Natron zu 3 Aeq. Kohlen-säure, denn dieses Verhältniss würde sein 2.390 $\dot{Na}$ zu 2.412,5. Man kann daher mit Recht annehmen, dass auf diese Weise das saure kohlensaure Salz in das Sesquicarbonat umgewandelt wird*).

Als die bei 0° gesättigte Lösung bis 38° C. erwärmt wurde und während der ganzen Behandlung auf dieser Temperatur erhalten, so leitete ich zwei Millionen Cubikcentimeter Luft hindurch. Die Kohlensäure-Entwickelung war diessmal viel stärker als vorher. Ausser den durchstreichenden Luftblasen stiegen zahlreiche feine Gasperlen in die Höhe, und das durchströmende Gas zeigte den deutlichen Geruch nach Kohlensäure.

Nachdem diese grosse Menge Luft durch die Lösung gestrichen war, wurde ihre Zusammensetzung geprüft. Auf 390 Theile Natron waren diessmal 290 Theile Kohlensäure enthalten. Ich zweifle nicht, dass ein noch anhaltenderer Luftstrom das Verhältniss endlich auf 390:275 gebracht haben würde, und hielt es für überflüssig, diesen Versuch noch weiter auszudehnen.

Auf diese Weise überzeugte ich mich, dass der Sauerstoff, auch wenn er nicht chemisch auf das Blut einwirkte, doch eine Kohlensäure-Entwickelung aus dem Blute veranlassen könnte, wenn diese im freien Zustande sich darin befände oder wenn sie nicht mit grösserer Kraft gebunden sei als das zweite Aeq. im Bicarbonat.

Es fragte sich nun, ob die Kohlensäure, welche durch die in das Blut eintretende Luft ausgetrieben wird, aus diesem nur mechanisch abgeschieden wird, oder ob sich unmittelbar durch ihren Einfluss auf die Bestandtheile des Blutes Kohlensäure erzeuge; ob also die Meinung, die Kohlensäure-Bildung finde nur im Capillargefässsystem statt, völlig begründet sei oder nicht?

Um darüber Gewissheit zu erlangen, wurden folgende Versuche angestellt: Aus der Fähigkeit des Faserstoffes, sich mit dem Sauerstoff direct zu verbinden, hat Liebig bekanntlich einen Einwurf hergeleitet, gegen die Versuche von Magnus, in denen *freier* Sauerstoff in beiden Blutarten gefunden wurde **). Ich

---

*) Man kann daraus natürlich nicht schliessen, dass auf diese Weise sich das Sesquicarbonat darstellen lasse, indem die Lösung bei der Krystallisation sich in saures und neutrales Salz trennen kann. Vergl. Rose u. Hermann in dies. Journ. XXVI. 312.

**) Handwörterbuch, Bd. I. S. 899.

prüfte daher zunächst venöses Blut des Hundes auf seinen Sauerstoffgehalt. Diese nur qualitative Analyse wurde so ausgeführt, dass das Blut aus der Vene durch vier Canäle unter Quecksilber in einer mit Quecksilber gefüllten Flasche aufgefangen wurde, in der sich eine kleine Menge reiner Kohlensäure und etwas Oel befand. Das Blut kam mit der atmosphärischen Luft durchaus nicht in Berührung. Das Quecksilber war zuvor mit Kohlensäure geschüttelt, um die Luft, die es enthielt, abzugeben *).

Die unter Quecksilber mit einem guten, mit einem Stahlhahn versehenen Korke verschlossene Flasche wurde mit dem darin enthaltenen Quecksilber stark geschüttelt, um den Faserstoff zu coaguliren; der Kork selbst wurde darauf mit Siegellack überzogen und der Hahn mit einem Gasleitungsrohr versehen, das unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke tauchte. Der Hahn wurde geöffnet und der Apparat auf den Teller der Luftpumpe gesetzt.

Beim Auspumpen schäumte das Blut nur unbedeutend, da das Oel dasselbe fast völlig verhinderte; die wenigen und kleinen Blasen gelangten nicht in den Hahn, da sie in der Kohlensäure-Atmosphäre zerplatzten. Das sich entwickelnde Gas strömte unter die Glocke mit Quecksilber und wurde auf diese Weise getrennt vom Blute aufgefangen. Die Pumpe evacuirte bis auf eine Linie und noch stärker. Diese Luftverdünnung ist nothwendig, um bei diesem Versuch ein Resultat zu erhalten. Beim Einströmen der Luft in die Glocke zog sich natürlich das scheinbar sehr bedeutende Gasvolumen ausserordentlich zusammen, und die ausgeschiedene Menge war zu unbedeutend, als dass ich hätte eine Analyse, etwa durch Wasserstoff u. s. w., ausführen können. Es wurde daher mittelst eines Hebers eine durchaus farblose Auflösung von Kupferoxydul-Ammoniak in die Glocke gebracht. Diese färbte sich augenblicklich tief blau, so dass die Gegenwart des Sauerstoffes unverkennbar sich kund gab.

Ein Gegenversuch, welcher mit Kohlensäure angestellt wurde, die auf gleiche Weise über mit Kohlensäure behandeltem Quecksilber aufgefangen war, zeigte keine blaue Färbung des Kupfer-

*) Bei genauen Gasversuchen, welche über Quecksilber angestellt werden, ist es nothwendig, auf den Luftgehalt des Quecksilbers Rücksicht zu nehmen. In einer Abhandlung über die quantitative Bestimmung des Stickstoffes bei organischen Analysen werde ich mit Erdmann auf diesen Punct ausführlicher zurückkommen.

oxydul-Ammoniaks, so dass also im erstern Falle der Sauer
nicht ein zufälliger, durch einen Beobachtungsfehler herbe
führter sein konnte.

Ich untersuchte nun die Einwirkung des Sauerstoffes auf
Blut und seine Bestandtheile, um mich zu überzeugen, ob
selbe durchaus mechanischer Art, oder mit chemischer Rea
verbunden sei.

Zuerst wurde geschlagenes Pferdeblut völlig seiner Gase
namentlich der Kohlensäure beraubt. Ich erlangte diess au
einem etwas umständlichen Wege, für den ich jedoch ke
bequemeren aufzufinden wusste, ohne die Form der Blutbest
theile gänzlich zu zerstören.

Das Glas, in welchem sich das geschlagene Blut befand,
mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch
sen gingen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, deren
auf den Boden der Flasche reichte. Die zweite mündete
dem Korke unmittelbar. Eine kleine Menge Oel befand sich
Anfang an in der sonst vollkommen mit Blut gefüllten Fla
An diese Flasche wurde durch die kurze Röhre eine zweite,
so vorgerichtete leere Flasche gebracht, in der sich wenige
pfen Oel befanden. Mit der erstern Flasche wurde ein a
halb durchbohrter Hahn verbunden, an dessen seitwärtsgehe
Schenkel ein in Quecksilber tauchendes Glasrohr gebracht
der dritte Schenkel stand mit einem Wasserstoffgasappa
Verbindung, aus welchem trockner und reiner Wasserstof
wickelt wurde.

Der Wasserstoff wurde eine Zeit lang durch das Blut ge
welches etwas aufschäumte, oder, mehr mechanisch gehobe
der ersten vollen Flasche in die zweite überging, jedoch
kleiner Menge. In der zweiten Flasche schäumte das Blu
mehr. Als vor die zweite Flasche eine dritte, mit Baryt
gefüllte gebracht war, so trübte sich diess augenblickli
der zweiten Flasche wurde nun eine sehr stark evacuirend
pumpe in Verbindung gebracht, deren Hahn hinter der
Flasche geschlossen, so dass der Wasserstoff durch das
rohr durch das Quecksilber entweichen musste, und das B
eine Viertelstunde lang fortwährend ausgepumpt. De
wurde nun mit Vorsicht geöffnet. Der Wasserstoff, welch
etwas gespannt hatte, stürzte in den leeren Raum hinein;

Druck im Apparat dem der Luft nach einiger Zeit gleich geworden war, wurde von Neuem der Hahn geschlossen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und so fortgefahren, bis das Blut an das hindurchströmende Wasserstoffgas keine Kohlensäure mehr abgab, bis nämlich das Barytwasser in 15 — 30 Minuten nicht getrübt wurde *).

Der Wasserstoffapparat wurde nun mit einem Gasometer vertauscht, welcher reines Sauerstoffgas enthielt; dieses wurde noch einmal durch Kalilösung und sodann über festes kaustisches Kali geleitet, ehe es in das Blut trat, um selbst keine Spur von Kohlensäure mit fortzuführen. Nachdem man die Farbenveränderung an dem vorher ganz dunkeln Blute in die hellrothe Farbe wahrnehmen konnte, trat eine sehr schwache Trübung im Barytwasser ein, welche kaum bis zu einer Fällung von kohlensaurer Baryterde fortschritt. Da *möglicher Weise* noch etwas Kohlensäure im Blute enthalten gewesen sein konnte, so wurde durch dieses Blut von Neuem Wasserstoff geleitet und mit Hülfe der Luftpumpe diess so lange fortgesetzt, als noch die Barytlösung getrübt wurde. Nachdem ebenfalls nach Viertelstunden langem Hindurchströmen der Wasserstoff keine Beimischung von Kohlensäure zeigte, wurde von Neuem Sauerstoff hinzugeleitet. Die Kohlensäurebildung erschien nicht mehr, der Sauerstoffstrom konnte so lange unterhalten werden, als man nur wollte.

Hierbei muss ich der Farbenveränderungen erwähnen, welche das Blut erleidet, wenn es diesen Behandlungen unterworfen wird. Als das Venenblut mit Wasserstoff behandelt wurde, so änderte sich seine dunkelrothe Farbe in eine mehr braune um; eine Farbenveränderung, welche höchst unbedeutend ist, die jedoch auch schon von andern Personen bemerkt worden ist. Ich habe niemals gesehen, dass das Venenblut durch das Wasserstoffgas heller geworden wäre, wie es von Einigen angegeben wird **). Viel deutlicher wird die Reaction, wenn man Wasserstoffgas auf arterielles, oder durch Sauerstoff geröthetes Blut wirken lässt; dann tritt nach einiger Zeit eine ausserordentlich dunkele Farbe ein,

*) Bei diesem und den folgenden Versuchen bin ich durch die thätige Hülfe des Hrn. Stud. med. Gustav Simon sehr wesentlich unterstützt worden.

**) J. Vogel in Wagner's Lehrbuch der Physiologie, 2. Aufl. S. 270.

welche durch neu hinzugefügten Sauerstoff bald wieder in die rothe Farbe zurückverwandelt wird *).

Es fragte sich nun, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass völlig von Kohlensäure befreites Blut durch Behandlung mit freiem Sauerstoff durchaus keine Kohlensäure entwickele, wie hiermit die bekannte Erfahrung von Scherer stimme?

Nach den von Scherer angestellten Versuchen zeigt das Fibrin eine grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden und Kohlensäure zu liefern **). Scherer's Versuch erstreckt sich jedoch auf einen Zeitraum von acht Tagen, in welchem [illegible] Cb. C. feuchtes Fibrin (mit wie vielem Wasser gemischt, wird nicht angegeben) aus 246 Cb. C. Sauerstoff 202 Cb. C. Kohlensäure bildeten. Ausserdem hatte sich das Gasvolumen um $\frac{1}{10}$ vermindert.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs fand ich keine Kohlensäure-Bildung bei einer Temperatur von + 5 — 6 ° C. innerhalb 16—20 Tagen. Das Fibrin war nur sehr wenig befeuchtet. Dieselbe Substanz, mit ebenfalls sehr wenig Wasser befeuchtet, gab bei 12 ° nur wenig Kohlensäure; sobald sie sehr feucht gehalten wurde, so war die Kohlensäure-Bildung unvergleichlich stärker. Wenn gleich diese Versuche den entschiedensten Beweis liefern für die ausserordentliche Neigung des Faserstoffes, Metamorphosen einzugehen, so fragte es sich doch, ob dieses Verhalten von dem Einfluss auf die Erscheinungen bei der Respi-

---

*) Magnus giebt in seiner ersten Abhandlung über die in dem Blute enthaltenen Gasvolumina eine Thatsache an, welche mit dem eben erwähnten Versuche in einem Widerspruche zu stehen *scheint*, dass er nämlich bei Verdrängung der Kohlensäure aus dem Blute durch Wasserstoffgas und durch atmosphärische Luft *fast* dieselbe Menge von Kohlensäure aus dem Blute erhalten habe, giebt jedoch die durch Luft ausgetriebene Kohlensäure grösser an. Diess konnte ich um so weniger vermuthen, da die atmosphärische Luft natürlich eben so wenig Kohlensäure aus dem kohlensäurefreien Blute entwickelte wie der Sauerstoff. Die speciellen Angaben, welche Magnus macht, sind folgende:

66,8 Cb.C. Blut gaben mit Wasserstoff 0,033 Grm. Kohlensäure.
62 - - - - Luft 0,043 - - -

Diess giebt für 100 Cb.C. im ersten Falle 0,0495 Grm. Kohlensäure,
im zweiten - 0,0677 - - -

Der erste Versuch hatte 6 Stunden, der zweite 7 Stunden gedauert; dieser würde für 6 Stunden geben, obgleich diese Reduction gewiss nicht ganz richtig ist, 0,058 Grm. Kohlensäure. Die Differenz beträgt dann nur 9 Milligrm., welche leicht durch einen stärkeren Strom der atmosphärischen Luft haben erscheinen können.

**) Annalen der Chem. u. Pharm. XL. S. 14.

ion sei, den man ihm beigelegt hat. Eine Reaction, die vier-
en Tage erfordert, um deutlich und entschieden hervorzutreten,
nicht analog den schleunig auftretenden Wirkungen, mit denen
m sie verglichen hat.

Es wurde nun frisch ausgewaschener Faserstoff vom Blute
s Schweines, der aus venösem und arteriellem Faserstoff ge-
scht war und rein weiss erschien, in einer Flasche mit destil-
tem Wasser geschüttelt und durch diese ein Strom von reinem
uerstoffgas, das vorher noch durch eine Kalilösung gewaschen
urde, geleitet. Nach einiger Zeit trübte sich die Barytwasser-
sung, die vorgelegt worden war, jedoch kaum merklich, und die
übung nahm im Verlauf einer Stunde nicht zu, rührte also von
ier Zufälligkeit her. Der Faserstoff zeigte ein ähnliches Ver-
lten wie das vorher angewandte Blut.

Der Versuch wurde mit atmosphärischer Luft fortgesetzt, die
re Barytlösung trübte sich nicht mehr von Neuem. Bei einem
eiten Versuche brachte auch Sauerstoff keine Trübung hervor,
gleich er viele Stunden hindurchgeleitet wurde. Erst als der
serstoff anfing zu stinken, erhielt man Kohlensäure.

Dieser Versuch zeigt hinlänglich, dass der Eintritt der *wirk-
ben* Fäulniss, wie aus den Scherer'schen Versuchen und
n von mir angestellten, früher angeführten hätte hervorgehen
nnen, durchaus erforderlich ist, um die Bildung der Kohlen-
ure aus dem Faserstoffe abzuleiten *).

Gewissermaassen als Controle für den ersten Versuch wurden
gende Versuche noch angestellt. Es wurde das geschlagene
ut selbst durch Filtration durch ein dichtes leinenes Tuch von
m coagulirten Faserstoff befreit und derselben Behandlung un-
rworfen wie das noch faserstoffhaltige Blut.

Nachdem alle Kohlensäure aus dem Blute entfernt worden
ar, durch Auspumpen und Einleiten von Wasserstoffgas, und
n anhaltender Strom des letzteren keine Trübung im Baryt-
asser mehr hervorbrachte, so wurde Sauerstoffgas eingeleitet.

*) Derselbe Versuch wurde mit ganz ausgewaschenem Kalbfleisch an-
stellt, welches durchaus farblos erschien. Nachdem ein Strom von Sauer-
off und darauf von atmosphärischer Luft einige Stunden lang durch die
i destillirten Wasser suspendirte Substanz geleitet war, hatte sich kaum
ne Spur von kohlensaurem Baryt gebildet. Die Masse wurde nun 12 Stun-
n mit dem Wasser in Berührung gelassen, bei 19—20° C. (im Ganzen
k St.), und nun bildete sich kohlensaure Baryterde. Die Substanz war
doch schon faul.

Die sehr dunkel gewordene Flüssigkeit erlitt sehr bald die lebhafteste Farbenveränderung, indem ein helles Roth sich bildete. Das durchgehende Gas fällte jedoch nicht das Barytwasser.

Es war noch weniger anzunehmen, dass an der Kohlensäure-Bildung bei der Respiration das Blutserum einen wesentlichen Antheil habe. Die Versuche, welche Scherer angestellt hat, zeigen, dass das Serum in langer Zeit mit Sauerstoff in Berührung stehen kann, ohne wesentliche Mengen von Kohlensäure zu bilden. 30 Cb. C. frisches Blutserum absorbirten nämlich in acht Tagen von 178 Cb. C. Sauerstoff nur 4 Cb. C., in 14 Tagen 8 Cb. C., ohne dabei Kohlensäure zu bilden. Bekanntlich fand Scherer, dass der Salzgehalt des Serums ein wesentliches Hinderniss für die Reaction sei.

Meine Versuche wurden mit Blutserum und mit Hühnereiweiss angestellt.

Hat man versäumt, durch Wasserstoffgas und Luftpumpe ihm alle Kohlensäure zu entziehen, so erhält man durch Einleiten von Sauerstoffgas natürlich etwas Kohlensäure; ihr Auftreten ist jedoch so gering, dass man daraus schon auf eine Zufälligkeit schliessen kann.

Derselbe Versuch wurde mit frischem Hühnereiweiss angestellt. Diess wurde aus so eben vorher gelegten Eiern genommen und reines Wasserstoffgas hindurchgeleitet; das austretende Gas trübte sehr stark die Barytlösung, ein Zeichen, dass schon im frischen, unbebrüteten Ei Kohlensäure enthalten sei*).

---

*) Ueber die Zusammensetzung der Luft aus dem Luftraume der Eier sind von verschiedenen Personen Versuche ausgeführt worden, welche wesentlich von einander abweichen. Bischof (Schweigg. Journ. XXIII. 446) und Dulk (ebend. 1830. I. 363) fanden 2—3 Proc. Sauerstoff mehr darin als in der atmosphärischen Luft. Griepenkerl (Lieb. Ann. XII. 121) fand in 10 Versuchen bei schon einige Wochen alten Eiern 20—21 Proc. Sauerstoffgas. Bei ganz frischen Eiern, die wenige Stunden zuvor gelegt waren, fand derselbe nur 17,9—18,5 Proc. Sauerstoff. Wöhler vermuthet, dass der mangelnde Sauerstoff als Kohlensäure darin enthalten sei; obige Erfahrung bestätigt diese Vermuthung, die ich noch auf folgende Weise erweiterte. Die frischen Eier wurden in eine weithalsige Flasche gelegt, welche mit einem durchbohrten, versiegelten Korke verschlossen wurde. Durch die Oeffnung ging luftdicht eine gebogene Glasröhre, welche in eine Auflösung von Baryterde tauchte. Dieser Apparat wurde unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und ausgepumpt. Die Eierluft musste durch das Barytwasser entweichen und trübte diess augenblicklich sehr stark. Darauf wurde die Flasche mit neuen, frischen Eiern und sonst mit Quecksilber erfüllt, die Gasleitungsröhre gleichfalls, und diese unter eine Glocke mit Quecksilber geleitet. Die Eierluft wurde auf diese Weise über Queck-

[illegible]ehdem mittelst der Luftpumpe alle Kohlensäure erschöpft war, [illegible] wurde Sauerstoff eingeleitet. Das mehr als 1000 fache Vo-[illegible]men dieses Gases brachte noch keine bemerkbare Trübung [illegible]vor.

Man kann hieraus also ersehen, dass eine Reaction des Sauer-[illegible]ffes auch auf das Eiweiss jedenfalls im Blute selbst, wenn sie [illegible]erhaupt stattfindet, nur eine beschränkte sein muss, wenigstens [illegible] sie, eben so wenig wie die Einwirkung auf die übrigen Stoffe, [illegible]lensäure - Entwickelung zur Folge haben kann.

Die Versuche wurden endlich noch auf eine Auflösung der [illegible]tkörperchen in Wasser und auf reines Blutroth ausgedehnt. [illegible]tkuchen wurde mit Wasser ausgezogen und die dunkelkirschrothe [illegible]ung durch Auspumpen und Wasserstoff von der Kohlensäure [illegible]reit; die Einwirkung des Sauerstoffes brachte innerhalb dreier [illegible]nden keine Kohlensäure - Entwickelung und keine Farbenver-[illegible]erung hervor.

Das nach Mulder's Vorschrift dargestellte Hämatin verhielt [illegible], in Wasser suspendirt, ganz gleich; es konnte durch sehr an-[illegible]tendes Einleiten von Sauerstoff keine Kohlensäure abgeschie-[illegible] werden.

Diese Versuche zeigen eine vollständige Uebereinstimmung [illegible] denen, welche Magnus angestellt hat; das Resultat, auf [illegible] verschiedenem Wege erhalten, ist also als ein erwiesenes [illegible] betrachten:

1) Sauerstoff kann in dem Blute im freien Zustande enthalten [illegible]n, und zwar im aufgelösten, durch andere Gasarten, wie durch [illegible] Aufhebung des Luftdrucks abscheidbaren Zustande.

2) Der Sauerstoff wirkt durch unmittelbare Absorption auch [illegible]t zum Theil auf die Bestandtheile des Blutes chemisch ein, [illegible]nigstens nicht, wenn dasselbe sich ausserhalb des lebenden [illegible]rpers befindet, und wir als Kennzeichen der Einwirkung die [illegible]hlensäure - Entwickelung betrachten.

[illegible]er aufgefangen. Durch Kali wurde die Kohlensäure-Menge, durch Ver-[illegible]ung mit Wasserstoff der Sauerstoff bestimmt. Ich glaube, man kann [illegible] Recht annehmen, dass die Luft aus dem Luftraume nicht anders zu-[illegible]mengesetzt sein wird, als die des ganzen Eies. Diese bestand in mei-[illegible] Versuchen aus:

$\ddot{C}$	3,0	Volum.
O	18,5	-
N als Verlust berechnet	78,5	-

Magnus war nicht im Stande, die absolut gleiche Menge von Sauerstoff aus dem Blute durch Kohlensäure abzuscheiden, welche dasselbe absorbirt hatte; man könnte daraus vermuthen, dass dieser kleine Rückstand von den Bestandtheilen des Blutes aufgenommen wäre, nicht um Kohlensäure, sondern um Oxyde des Proteïns zu erzeugen.

Diese Vorstellung der Wirkung des Sauerstoffes auf das Blut ist namentlich von **Mulder** ausgegangen, welcher seine Ansichten hierüber ausführlich entwickelt hat *). Dieser Punkt ein von der Theorie der Respiration durchaus unzertrennlicher; wenn ich nicht ausführlich auf denselben eingehe, so geschieht es nur, um mich von dem eigentlichen Gegenstande vorliegender Abhandlung nicht zu weit zu entfernen. Ausserdem werde ich bald Gelegenheit finden, diese Frage noch einmal zu behandeln.

Ich will hier nur anführen, dass, wenn **Mulder** auch Verbindungen in der Entzündungskruste u. s. w. aufgefunden hat, welche die Zusammensetzung des Proteïns plus Sauerstoff darbieten, er nicht die Bildung dieser Substanzen bei dem ersten Acte der Respiration, nämlich dem Einathmen selbst, nachweisen kann. Ist der Faserstoff so begierig, Sauerstoff chemisch zu binden, Proteïnprotoxyd,-Bioxyd,-Tritoxyd zu bilden, so erscheint es seltsam, dass bei einer so grossen Menge des unveränderten, nicht oxydirten Faserstoffes im Venenblut wie im arteriellen freier Sauerstoff enthalten sein kann.

Wenn die obigen Erfahrungen vielleicht einigen Werth für unsere Ansichten über die Respiration haben, so kann doch diesen Versuchen ein Vorwurf gemacht werden, den sie leider nicht zurückweisen können, dass nämlich die Reactionen auf das Blut und seine Bestandtheile, wenn wir uns so ausdrücken dürfen, nach seinem Tode angestellt sind. Hier trifft die Chemiker der Vorwurf, dem sie von einer gewissen Classe von Physiologen fortwährend ausgesetzt werden.

Diese Versuche würden freilich einen unendlich höheren Werth besitzen, wenn wir das Blut untersuchen könnten, mit den Eigenschaften noch ausgerüstet, wie es dieselben bei der Circulation besitzt. Dass es sich und wie sehr es sich verändert, so wie es den Kreislauf verlassen, das zeigt das merkwürdige Ver-

---

*) Dieses Journ. XXXI. 306.

halten des Faserstoffes, oder, wenn man will, die Bildung des Faserstoffes. Wenn mit diesem Stoffe Veränderungen vor sich gehen, die uns so sichtbar sind, wie leicht ist es möglich, dass die anderen Blutbestandtheile Veränderungen erleiden, welche uns völlig entgehen?

Wenn nun gleich unsere Versuche in dieser Beziehung sehr viel zu wünschen übrig lassen, wenn wir Vorsicht bei ihrer Uebertragung auf die Ansichten über den chemischen Process bei der Blutumwandelung anwenden müssen, so zeigt sich doch in jedem Falle, dass das Blut Sauerstoff enthält, und zwar auch in dem Zustande, wie es im Körper enthalten ist, und selbst im venösen Blute; ferner, dass die abgeschiedenen Blutbestandtheile keine Eigenschaften besitzen, aus welchen wir eine unmittelbare Kohlensäure-Bildung bei Berührung mit Sauerstoff ableiten können.

Aus den angeführten Thatsachen, glaube ich, können wir den Schluss machen, dass die blosse Absorption des Sauerstoffes durch das Blut keine chemische Veränderung desselben bedingt, wenigstens nicht, soweit dieselbe mit einer Kohlensäurebildung vereinigt ist, und vielleicht auch überhaupt keine, dass jedoch diese Veränderung herbeigeführt wird durch die Einwirkung der thierischen Zellen, und daher schon unmittelbar in den Lungenzellen ihren Anfang nimmt. Es muss schon unmittelbar nach der Sauerstoffabsorption in den Lungen eine chemische Reaction stattfinden und Wärme daher dabei entwickelt werden. Breschet und Becquerel fanden das Arterienblut 0,84°—1,01° C. wärmer als das Venenblut; aber auch schon eine Differenz in der Wärme des Blutes im rechten und linken Vorhofe des Herzens fanden sie bei einem indischen Hahne um 0,90° C. John Davy fand mit dem Thermometer eine ähnliche Differenz. Jene Gelehrten wandten bekanntlich den thermoëlektrischen Apparat an.

John Davy *) fand ausserdem, dass durch das Schütteln des venösen Blutes mit Sauerstoff die Temperatur desselben um 1—2° F. stieg. Diese Beobachtung beweist nicht, dass eine chemische Verbindung die rothe Farbe hervorbringt, sondern dass bei dieser Gasabsorption, wie bei jeder andern, eine Erhöhung der Temperatur sich zeigt.

---

*) *Physiological and anatomical Researches, Lond.* 1839. *Vol. II. p.* 170. Nasse in Wagner's Handwörterbuch, Bd. I. S. 80.

Zur genaueren Erläuterung dieser Verhältnisse habe ich folgende Versuche angestellt:

Gemischtes (Venen- und Arterienblut) sehr hellrothes Blut wurde mit einem starken Kohlensäure-Strom behandelt; die Temperatur desselben, durch ein während des ganzen Versuchs im Gefäss steckendes Thermometer gemessen, stieg um 0,9° C. Verdampfungskälte konnte nicht eintreten; das Gefäss war ziemlich vollständig verschlossen und nur der austretenden Gasart war ein Ausweg gestattet; ausserdem bedeckte das Blut eine Oelschicht, welche das Schäumen verhinderte, so wie das Verdampfen verminderte; endlich trat das Gas feucht ein, konnte sich also nicht mit noch mehr Feuchtigkeit sättigen.

Nach einigen Stunden, als das Blut die Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde Sauerstoff eingeleitet. Das Blut wurde wieder hellroth, seine Temperatur stieg jetzt nur unmerklich, durch einen starken Strom nur um 0,1° C.; als darauf unmittelbar Kohlensäure eingeleitet wurde, blieb während der Schwärzung des Blutes die Temperatur unverändert; eben so als nun atmosphärische Luft eintrat. Darauf wurde ein starker, anhaltender Kohlensäure-Strom hineingeleitet; das Blut wurde ganz dunkel und die Temperatur stieg um 0,15° C. Als jetzt Sauerstoff eingeleitet wurde, stieg die Temperatur nicht mehr, trotz der Röthung des Blutes. Bei einem zweiten Versuch stieg die Temperatur des Blutes durch Einleiten der Kohlensäure um 0,5° C.

Als Kohlensäure in dieselbe Menge Wasser geleitet wurde, stieg die Temperatur nur um 0,3° C.; diess ist jedoch erklärlich, da beide Substanzen ein sehr ungleiches Lösungsvermögen für die Kohlensäure besitzen, und das Blut namentlich dieses Gas viel schleuniger löst.

Schliesslich will ich noch einige Worte über die Farbe des Blutes und deren Veränderung durch verschiedene Reagentien hinzufügen.

Ueber die Farbe des Blutes sind zuletzt Untersuchungen von Scherer und, gegen diese zum Theil sprechend, von Bruch*) angestellt. Was die Farbe des mit Wasser vermischten und mit Sauerstoff und Kohlensäure behandelten Blutes betrifft, so stimmen meine Versuche mit denen von Bruch überein. Geschla-

*) Henle's u. Pfeufer's Zeitschrift, Bd. I. S. 288 u. 440.

genes Blut, welches mit Wasser zum gleichen Volumen vermischt und dabei völlig schwarz geworden war, wurde mit Sauerstoffgas geschüttelt, indem dasselbe in eine Flasche eingeleitet wurde, in der sich die Blutlösung befand. Auffallendes Licht zeigte keine wesentliche Verschiedenheit, während durchfallendes Licht eine helle und durchscheinende Flüssigkeit erkennen liess. Kohlensäure beraubte das Blut seiner Helligkeit und stellte es wiederum schwarz her. Mit Sauerstoff geschütteltes Blut wird, mit Wasser gemischt, bei weitem nicht so schwarz als gewöhnliches Blut, mit Kohlensäure geschütteltes viel schwärzer. Eben so verhielt sich faules Blut, in dem die Blutkörperchen kaum noch zu erkennen waren. In dem gewässerten Blut sind die Körperchen von Farbstoff befreit, kaum zu erkennen, aber mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure leicht aufzufinden. Dasselbe ist der Fall mit den Hüllen der Frosch-Blutkörper; diese verschwinden *scheinbar* durch Essigsäure; mit guten Mikroskopen kann man sie auch ohne Jod wieder entdecken. Sie werden nur durchsichtiger. Weder gewässertes noch ungewässertes Blut zeigt bei Vermischung mit Kohlensäure und Sauerstoff eine bemerkbare Formverschiedenheit. — Vermischt man das Blut mit schwefelsaurem Natron, so wird es hellroth, auch das mit Wasser vermischte; die früher nicht ganz kreisrunden, sondern etwas gezackt erscheinenden Körperchen werden deutlicher und zeigen kreisrunde, glatte Scheiben; ihr Durchmesser ist etwas vermindert.

Vermischt man gewöhnliches geschlagenes Blut mit schwefelsaurem Natron, so wird es hellroth; hat man es vorher mit Kohlensäure geschüttelt, nicht so hell; vorher mit Sauerstoff geschüttelt, bedeutend heller. Hat man das Blut kurze Zeit bis auf 40° C. erwärmt und stark ausgepumpt, so werden die Gasarten, Kohlensäure und Sauerstoff, ausgetrieben; dieses Blut wird mit schwefelsaurem Natron heller als gewöhnliches, da die schwärzende Kohlensäure fehlt. Wird Blut längere Zeit bis 50° C. erhalten, so wird es schwarz und die Blutkörperchen scheinen aufgelöst; schneller und vollständiger geschieht diess, wenn das Blut gleichzeitig aufgelöst wird. Chemisch wird Hämatin (freies Globulin und Körperchen) durch Salze und die Gasarten nicht verändert. Die Farbenveränderung scheint keine chemische, sondern physikalische Ursachen zu haben.

LVIII.

Ueber die Respiration der Turteltauben.

Von

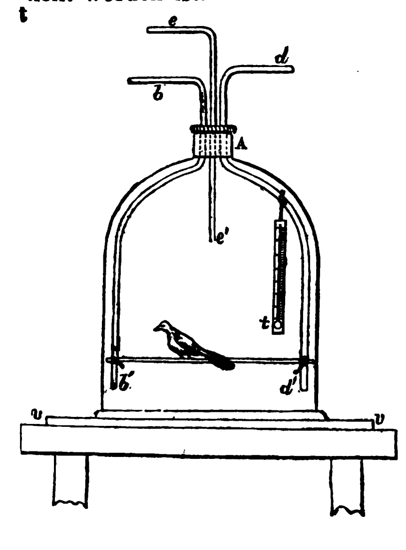
Boussingault.

(*Annal. de Chim. et de Phys. Tom. XI. p.* 441. Fortsetzung von Band XXXIII. S. 181.)

Beobachtungen über die Menge der während der Respirat Turteltaube gebildeten Kohlensäure.

Die früheren, durch das indirecte Verfahren gewo Resultate glaubte ich um so mehr durch directe Versuche zu müssen, als diese Prüfung vielleicht den Maassstab giebt, weit die Anwendung der organischen Analyse auf die Phy Vertrauen einzuflössen im Stande ist.

Um die durch die Respiration gebildete Kohlensäure stimmen, setzte ich die Turteltaube unter eine tubulirt glocke, welche mit einer Reihe von Absorptionsröhren ver eines Aspirators in Verbindung stand. Der Versuch ist Art, dass man ihn leicht versteht; wenn ich trotzdem e schreibung davon gebe, so geschieht es, weil der Appa in meinem Laboratorium dazu diente, eine Einrichtun welche von mehreren mir befreundeten Physikern günsti heilt worden ist.



Der Apparat be einer oben tubulirte glocke von 11 Litres die untern Ränder de sind abgeschliffen, so auf einer Marmortaf Glasplatte luftdicht ve sen steht. Die Tubu durch einen Korkpfro schlossen, der gut ein mit Harzkitt versieg zweckmässig durchb um die nachstehende röhren in das Innere d lassen: 1) eine Röhr

an der Wandung entlang laufend in *b'* endet; 2) eine Röhre von einem etwas grössern Durchmesser als *b'*, die bis *d'* geht; endlich eine dritte Röhre, welche nur bis *e'* reicht.

Die Röhre *b* ist in Verbindung zuerst mit einer Flasche voll Schwefelsäure, welche alles Wasser zurückhält; hinter diesem ersten Austrockner, dem zur Prüfung der Trockenheit der Luft eine Röhre mit schwefelsaurem Bimsstein folgt, kommt die bekannte Reihe von Absorptionsröhren, welche mit reinem kaustischen Kali und mit Schwefelsäure gefüllt sind; den Beschluss machen Röhren, welche dazu dienen, um die vollständige Absorption der CO_2 nachzuweisen. Die Gewichtszunahme dieser Absorptionsröhren giebt die Kohlensäuremenge.

Die Luft in der Glocke, welche mittelst regelmässigen Wasserabflusses eines Aspirators in die Absorptionsröhren tritt, wird durch Luft ersetzt, welche von aussen durch die Röhre *ee'* zugeführt wird; diese Luft kommt mit der Feuchtigkeit und der Kohlensäure, welche sie enthalten kann, in den Apparat: das Wasser macht keine Schwierigkeit und die Kohlensäure wird von der ausgeschiedenen abgezogen. Diese stets ziemlich unbedeutende Correction bietet unstreitig weniger Schwierigkeiten dar als eine vorgängige Reinigung der äussern Luft.

Die Röhre *d'* steht unmittelbar mit einem andern Aspirator in Verbindung. Dieser hat einen Hahn, der einen sehr starken Abfluss gestattet, so dass die Luft in der Glocke sich sehr schnell und zwar zu folgendem Zwecke erneuert. Sobald man nämlich das Thier in den Apparat gebracht hat, fügt man die Ränder der Glocke mit der Marmorplatte durch *Glaserkitt* zusammen; da diess mit Sorgfalt geschehen muss, so sammelt sich inzwischen die Kohlensäure in der Glocke, deren Capacität genau bestimmt ist, an. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ist der Aspirator für die Röhre *d'* da; durch ihn vermittelt man in dem nämlichen Augenblicke, da das Thier eingesetzt wird, einen sehr lebhaften Luftwechsel, den man während der Dauer der Verkittung anhalten lässt. Nach derselben schliesst man den an *d'* befestigten Aspirator und öffnet gleichzeitig den an *b'* befindlichen; man vermerkt endlich Stunde und Minute, um genau die Dauer des Versuchs zu wissen, welcher in einem Augenblick begonnen hat, da sich in Folge des raschen Luftzutrittes noch nicht merklich viel Kohlensäure in der Glocke befand.

Nach geendigtem Versuche unterwirft man die gewogene Kohlensäure zwei Correctionen; man zieht einmal die aus der atmosphärischen Luft herrührende Kohlensäure davon ab und rechnet andrerseits die, welche, als der Apparat zu wirken aufhörte, sich in der Glocke vorfand, hinzu.

Zu diesen Berichtigungen ist es nöthig, dass man das Volumen der Luft kenne, welche bei dem Durchgange durch die Absorptionsröhren in den Aspirator bei *b* getreten ist. Zu dem Ende nimmt man die Temperatur der zugeführten Luft und bemerkt den Barometerstand. Ausserdem muss man unabhängig von der Tension des Wasserdampfes zur Berechnung des Druckes die Höhe der Schwefelsäure-Säule mit in Rechnung bringen, welche die Luft beim Durchgange durch die Trockenflasche bewirkt. Kennt man einmal das wahre Volumen der in dem Aspirator enthaltenen Luft, so braucht man blos das Gewicht der atmosphärischen Kohlensäure abzuziehen, indem man annimmt, dass die in den Aspirator geleitete Luft $\frac{4}{10000}$ ihres Volumens an die Absorptionsröhren abgeben musste. Die zweite Correction, welche die in dem Apparate zurückgebliebene Kohlensäure betrifft, ist um so weniger von Belang, je grösser die Schnelligkeit ist, mit der die Luft durch den Apparat gegangen. Man reducirt die Luft in der Glocke, deren Inhalt, deren Druck, gleich dem der Atmosphäre, deren Temperatur endlich, welche ein in ihrem Innern angebrachtes Thermometer angiebt, man kennt, auf 0° und auf den Druck von 0,76 Mm.; man bekommt ein ziemlich richtiges Resultat, wenn man annimmt, dass in dem Augenblicke, da die Aspiration aufhört, die in dem Apparate befindliche Luft eine ähnliche Menge Kohlensäure enthält, wie die durch die Absorptionsröhren streichende Luft.

Es folgen nun die Resultate, die ich über die Respiration der Turteltaube erhielt, die zu den vorstehenden Beobachtungen diente und die nämliche Fütterung erhielt.

Dauer des Versuchs.	Temperatur der Glocke zu Anfang.	Temperatur der Glocke zu Ende.	Ausgeschiedene CO_2.	CO_2 in 1 St. erzeugt.	C in 1 St. oxydirt.	Bemerkungen.	Tageszeiten.
St. M.			Grm.	Grm.	Grm.		St. M. St. M.
5 13	—	15,5°	4,579	0,854	0,223	Am Tage.	11 12 bis 4 25
6 43	13,0°	15,0°	7,611	1,133	0,309	Am Tage.	7 48 - 2 31
6 00	13,5°	13,0°	5,100	0,850	0,232	Am Tage.	10 55 - 4 55
3 26	13,0°	15,0°	1,844	0,537	0,147	Des Nachts.	6 13 - 9 39
5 14	14,0°	12,2°	3,197	0,651	0,177	Des Nachts.	5 39 - 10 53 *).

*) Seit der Veröffentlichung dieses Aufsatzes hat man mit 2 andern Turteltauben Versuche angestellt, deren Resultate ich hier anführe:

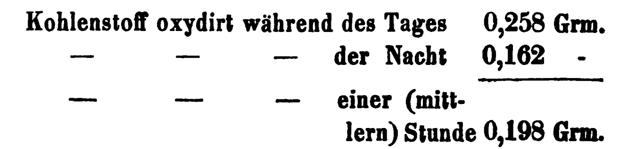
Geschlecht und Gewicht des Thieres.	Dauer des Versuchs.	Temperatur der Glocke.	Ausgeschiedene CO_2.	CO_2 in 1 St. erzeugt.	C in 1 St. oxydirt.	Bemerkungen.	Tageszeiten.
	St. M. S.		Grm.	Grm.	Grm.		St. M. S. St. M. S.
Turteltaube, Männchen, 185 Grm. schwer.	1 42 00	19,5°	0,318	0,865	0,236	Tag.	4 30 0 bis 6 12 0
	1 42 00	20,5	1,484	0,874	0,238	Tag.	2 30 0 - 4 13 0
Turteltaube, Weibchen, 133 Grm. schwer.	1 30 30	17,0	1,078	0,773	0 211	Tag.	11 44 0 - 1 16 30
	1 24 00	18,5	1,041	0,728	0,198	Tag.	2 5 0 - 3 29 0
	1 30 30	16,5	0,760	0,591	0,161	Nacht.	8 22 0 - 9 52 30
	1 47 30	20,0	0,860	0,478	0,130	Nacht.	8 1 30 - 9 49 0.

Ein Umstand ist in der Tabelle auf den ersten Blick auffällig, nämlich der beträchtliche Unterschied, der zwischen der Menge Kohlensäure, die während des Tages, und der, die während der Nacht ausgehaucht wurde, stattfindet. Den nämlichen Unterschied hat man bei der Untersuchung der Respiration des Menschen bereits beobachtet. In dem zweiten Versuche hat die Turteltaube in der gleichen Zeit weit mehr Kohlensäure als in den beiden andern, am Tage angestellten Beobachtungen erzeugt. Die beiden in der Nacht ausgeführten Versuche gaben übrigens für den in einer Stunde oxydirten Kohlenstoff wenig übereinstimmende Zahlen. Die Respiration zeigt demnach eine nicht geringe Unregelmässigkeit. Wollte man daher aus einem Versuche von kurzer Dauer die Kohlensäuremenge ableiten, welche ein Individuum in einem Tage ausathmet, so möchte man wohl ein nur wenig genaues Resultat bekommen. Zur Erklärung dieser Unregelmässigkeit lässt sich der grosse Unterschied zwischen den Respirations-Producten eines Thieres im wachen oder im Zustande des Schlafes anführen; denn es tritt während des Tages, besonders wenn die Thiere in einen Apparat gesperrt sind, oft ein dem Einschlafen ähnlicher Zustand ein, welchem bisweilen eine überaus heftige Aufregung folgt.

Die Analysen der Nahrung und der Excremente ergaben für den von der Turteltaube in einer Stunde oxydirten Kohlenstoff:

In dem ersten Versuche	0,203 Grm.
in dem zweiten -	0,219 -
als Mittel	0,211 Grm.

Nimmt man das mittlere Resultat der unmittelbaren Beobachtungen, wie sie in der Tabelle oben verzeichnet sind, setzt man ferner den ganzen Tag auf zwölf Stunden des Wachens und zwölf Stunden des Schlafens an, was in dem Zeitraume, während dessen die Versuche angestellt wurden, beinahe der Fall war, so hat man:



Kohlenstoff oxydirt während des Tages	0,258 Grm.
— — — der Nacht	0,162 -
— — — einer (mittlern) Stunde	0,198 Grm.

Beobachtungen über die Respiration der Turteltaube im Zustande der Inanition.

Ein der Nahrung beraubtes Thier erleidet täglich einen ziemlich regelmässigen Gewichtsverlust, bis es endlich vor Inanition stirbt. Die ternären Verbindungen, wie der Zucker und das Fett, welche, sofern sie mit einem stickstoffhaltigen Nahrungsstoff verbunden sind, zu der Ernährung offenbar beitragen, werden als einzige Nahrung unzureichend; ihre Wirkung beschränkt sich alsdann darauf, das Leben des Individuums, welches sie verbraucht, ein wenig zu verlängern. In dieser Beziehung ist die Rolle dieser stickstofffreien Substanzen den in den Geweben befindlichen fetten Körpern analog. Man weiss in der That, dass die fetten Thiere die gänzliche Entziehung der Nahrung auch am längsten ertragen, ja man kann nach ihrem Tode das fast vollständige Verschwundensein des Fettes nachweisen. Wenn ein Thier von einer gewissen Beleibtheit der Inanition in Folge einer Zuckerkost unterlegen hat, so kann es einen bedeutend fettern Leichnam liefern, als wenn demselben alle Nahrung entzogen war. Dabei hält zwar der verarbeitete Zucker den fetten Reservestoff im Organismus länger zurück, er kann aber trotzdem nicht verhindern, dass der grösste Theil desselben zerstört wird, und von Letelletier über Turteltauben angestellte Versuche beweisen, dass beinahe wie der Zucker auch die Butter wirkt, wenn sie als alleiniges Nahrungsmittel angewandt wird. Sobald sich das Fett in der Nahrung nicht mit einem nahrhaften stickstoffhaltigen Elemente befindet, setzt es sich auch nicht mehr im Körper ab. Das Blut, welches sich während der Respiration oxydirt, wird durch die Nahrung nicht wieder ersetzt, es erfolgt eine Zerstörung der zur Ablagerung der Blutkügelchen bestimmten Gewebe, und die für die Assimilation nöthige Lebenskraft nimmt mit einer grossen Schnelligkeit ab.

Die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Blutes in Harnstoff, in Harnsäure, in Galle u. s. w. ist für das Leben unbedingt eben so nothwendig als die Oxydation des Kohlen- und Wasserstoffes, wodurch sich die thierische Wärme erzeugt; diese Zersetzung, die vielleicht die Folge dieser Oxydation ist, hört während der Inanition nicht auf; sie ist nur schwächer und zwar in dem Maasse, als es die Respirations-Phänomene auch werden. Nach meiner Meinung konnte es daher

nicht uninteressant sein, die verhältnissmässige Menge der ausgehauchten Kohlensäure und die Zusammensetzung der während der Inanition erhaltenen Excremente zu bestimmen; um aber die Resultate mit denen, welche ein hinreichend ernährtes Thier giebt, vergleichen zu können, bediente ich mich zu dem Versuche derselben Turteltaube, an welcher ich die frühern Untersuchungen gemacht hatte.

Die Temperatur des Zimmers, in welchem der Käfig stand, variirte zwischen 7 bis 12 Grad. Die Turteltaube hatte destillirtes Wasser zu ihrem beliebigen Verbrauch, aber in sieben Tagen nur wenig getrunken.

Es folgt hier die Uebersicht der während der Inanition erlittenen Gewichtsverluste.

Daten der Wägungen.	Gewicht der Turteltaube.	Verlust in 24 Stunden.	Bemerkungen.
	Grm.	Grm.	
15. Februar 4 Uhr Abends.	186,8	8,78	Die Taube war mit Hirse gefüttert worden.
17. Februar zu Mittag *).	170,7	7,20	
18. Februar zu Mittag.	163,5	7,40	
19. Februar zu Mittag.	156,1	7,50	
20. Februar zu Mittag.	148,6	8,10	
21. Februar zu Mittag.	140,5	6,70	
22. Februar zu Mittag.	133,8	—	
22. Februar 4 Uhr Abends.	132,9	—	
Verlust in 7 Tagen	53,9	—	
Auf den Tag	7,7	—	

Die Turteltaube, welche zu Anfang des Versuchs fett und lebhaft war, würde wahrscheinlich noch mehrere Tage ohne Nahrung haben leben können, obschon sie nach den sieben Tagen beträchtlich abgemagert hatte. Inzwischen hielt sie sich immer sitzend, befand sich aber, mit Ausnahme seltner Augenblicke, in dem Zustande einer fortwährenden Schläfrigkeit.

In der folgenden Tabelle findet man die Quantitäten Kohlensäure, welche die Turteltaube während der Inanition ausschied.

---

*) Bei der Inanition seit 44 Stunden.

Dauer des Versuchs.		Temperatur der Glocke vorher.	Temperatur der Glocke nachher.	Ausgeschiedene Kohlensäure.	In 1 St. oxydirter Kohlenstoff.	Bemerkungen.	Tageszeiten.
St.	M.			Grm.	Grm.		St. M. St. M.
3	44	15,4°	16,2°	3,172	0,213	Sie hatte gefressen.	11 58 bis 3 42 am Tage.
5	00	14,0°	14,0°	2,095	0,114	Seit 24 St. ohne Futter.	Mittag - 5 00 am Tage.
3	1	14,0°	12,8°	1,368	0,124	Am 4. Tage der Inanition.	12 57 - 3 58 am Tage.
3	17	14,0°	13,8°	1,767	0,113	Am 6. Tage der Inanition.	12 20 - 3 37 am Tage.
3	28	14,0°	13,0°	0,910	0,072	Am 5. Tage der Inanition.	6 3 - 9 31 d. Nachts*).

*) Neue Beobachtungen über eine inanitiirte Turteltaube:

Geschlecht und Gewicht des Thieres.	Dauer des Versuchs.			Temperatur der Glocke.	Ausgeschiedene Kohlensäure.	In 1 St. erzeugte Kohlensäure.	In 1 St. oxydirter Kohlenstoff.	Bemerkungen.	Tageszeiten.
	St.	M.	S.		Grm.	Grm.	Grm.		St. M. S. St. M. S.
Turteltaube,	1	42	0	18,0°	0,710	0,419	0,114	Nach 2 Tagen Inanition.	12 7 0 bis 1 49 0 (T.)
Männchen,	1	40	0	17,5	0,706	0,445	0,121	- 4 - -	12 58 0 - 2 38 0 (T.)
176 Grm.	1	44	0	17,0	0,606	0,349	0,095	- 11 Stunden -	8 58 0 - 10 42 0 (N.)
schwer.	1	43	0	18,5	0,470	0,268	0,073	- 36 - -	8 5 0 - 9 48 0 (N.)
	2	0	0	18,0	0,451	0,237	0,065	- 2½ Tagen -	8 35 0 - 10 35 0 (N.)
	1	44	30	17,0	0,473	0,281	0,077	- 3½ - -	8 28 30 - 10 13 0 (N.)
	1	28	30	16,5	0,409	0,282	0,077	- 4½ - -	8 29 0 - 9 57 30 (N.)

Das Mittel der 3 ersten Beobachtungen während der Inanition zeigt für den in einer Stunde oxydirten Kohlenstoff 0,117 Grm. Merkwürdig ist hierbei die Thatsache, auf die man übrigens von der Regelmässigkeit der täglichen Verluste im voraus hätte schliessen können, dass das Thier nämlich in allen Abschnitten des Versuches in einer bestimmten Zeit die nämliche Menge Kohlensäure aushauchte. Die der Inanition unterworfene Turteltaube erzeugte während des Schlafes weniger Kohlensäure als im wachen Zustande; gerade eben so wie in dem Falle, da sie reichliche Nahrung bekam. Wenn man für Tag und Nacht die gleiche Dauer annimmt, so betrüge der in 24 Stunden oxydirte Kohlenstoff 2,280 Grm. Die Menge des Kohlenstoffes, welche die Turteltaube bei ihrer Ernährung mit Hirse oxydirte, belief sich in derselben Zeit auf 5,1 Grm.

Es kam mir nun darauf an, die Schnelligkeit, mit welcher die inanitiirte Turteltaube ihr ursprüngliches Gewicht wieder zu erlangen strebte, zu bestimmen; sie bekam daher unmittelbar nach der letzten, während der Inanition angestellten Wägung 20 Grm. Hirse, die sie in 13 Minuten verzehrte. Darauf trank sie viel; am folgenden Tage brauchte sie zur Verzehrung der nämlichen Körnermenge eine Stunde; an den folgenden Tagen frass sie wie im normalen Zustande. Es folgt hier die Gewichtszunahme der nach 7 Tagen der Inanition mit Hirse wieder aufgefütterten Taube.

Daten der Wägungen.	Gewicht.	Die zwischen je 2 Wägungen consumirte Kohlensäure.	Gewichtszunahme.		Bemerkungen.
			während der Wägungen.	in 24 Stunden.	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
Am 22. Febr. 4 Uhr Abends.	132,9	20,0	16,8	16,8	Nach sieben Tagen der Inanition.
- 23. - - - -	149,7	20,0	19,8	19,8	
- 24. - - - -	168,8	65,0	2,5 Verlust.	— 0,83	
- 27. - - - -	166,3	60,0	2,0	1,0	
- 29. - - - -	168,3				
Gewinn in 7 Tagen	35,4				
Gewinn für den Tag	5,06				

emnach war die Gewichtszunahme in den beiden ersten
der Fütterung beträchtlich; es zeigte sich aber plötzlich
ınct des Stillstandes. Nach 7 Tagen einer reichlichen Füt-
ʒ hatte die Taube ihre volle Lebhaftigkeit wieder; sie war
mager geblieben und hatte das verlorene Gewicht bei

weitem noch nicht wieder erlangt. Stimmt man jedoc
Ansicht, welche Dumas, Payen und ich über die Fe
haben, überein, so erklären sich diese Thatsachen, sollte
nen, ganz natürlich. In der That, der während der Ina
littene Verlust war die Folge der Oxydation des Blutes u
dem Organismus der Taube angesammelten Fettmasse; w
diesen Verlust bis auf 53,9 Grm. steigen. Während de
Periode der Fütterung betrug die Gewichtszunahme 35
Das Thier nahm in 7 Tagen nur um fast ⅔ seines Verl
Die unter diesen Umständen so schnelle Gewichtszun
wahrscheinlich dem durch das Futter und das Trinken e
Blute zuzuschreiben. Der Hirse, welchen die Taube fra
hielt, und zwar im Ueberschuss, alle zu dieser Ersetzun
derlichen Elemente; aber Etwas enthielt er nicht und diese
er darum natürlich dem Organismus auch nicht wiede
nämlich das Fett, welches durch die Inanition zersetzt war
so wenig erlangte die Taube ihre Beleibtheit wieder; un
Fleisch wieder zu ersetzen, reichte allerdings eine reichli
terung von weniger als 7 Tagen hin, aber keineswegs, u
mästen, um sie in den fettreichen Zustand, in dem sie
Anfang des Versuchs befand, zurückzuführen. Der Grun
ist leicht einzusehen. Der Hirse enthält nach einer in
Laboratorium ausgeführten Analyse, so wie er von de
verzehrt wurde, 3 Proc. eines festen, sehr flüchtigen schm
Fettes von gelblich-weisser Farbe. Die 165 Grm. Hirse,
die Taube in 7 Tagen gefressen hatte, konnten daher nic
als 4 Grm. Fett zuführen. Auf der andern Seite weiss m
Letelletier's Versuche, dass eine Turteltaube von norm
leibtheit in 24 Stunden der Inanition ungefähr 2,5 Grm.
verliert. In 7 Tagen musste demnach unsere Turteltaube 1
verlieren. Um diesen Verlust *) zu ersetzen, müsste sie
stens 583 Grm. Hirse fressen **).

---

*) Die Inanition einer andern Turteltaube während 9 Tag
ein analoges Resultat.

Ihr ursprüngliches Gewicht war	175,6	Grm.
Es fiel nach 9 Tagen der Inanition bis	112,5	-
Verlust in 9 Tagen	63,1	Grm.
- - 1 Tage	7,0	-

Nachdem sie drei Tage die normale Fütterung wieder erhalt
wog sie 143,7 Grm., im wachen Zustande sogar bis 153 Grm.; in

der Excremente der inanitiirten Turteltaube.

; die Inanition dauerte, gab die Taube jeden Tag
ırtige, halbflüssige, schleimige Substanzen von blatt-
: von sich, in denen weisse Harnsäure-Theilchen
:n. Diese schleimige Substanz hat alle Eigenschaf-
ligen Absonderung, so dass man nach meiner Mei-
gt ist, zu schliessen, dass die Zersetzungsproducte
ıd des Fettes der Taube Theile der Galle und die
gen Bestandtheile sind, welche sich in dem Urin der

:emente wurden auf einer Glasplatte gesammelt und
ge in einer gelinden Wärme getrocknet, um jeder
durch die Fäulniss vorzubeugen. Nach dem Ende

ielt jedoch, wie nachgewiesen wurde, der Kropf eine gewisse
r, die man auf 10—12 Grm. anschlagen konnte. Diese
ıo gegen 30 Grm., somit die Hälfte ihres Verlustes, in 2 bis
· erlangt.
b sich das Gewicht ziemlich gleich.

ie wog den	4. Tag	143,7 Grm.
	5. -	144,5 -
	6. -	148,0 -
	7. -	150,1 -
	8. -	150,3 -
	10. -	153,0 -
	13. -	155,0 -
:ndlich am	20. -	157,3 -

›e zeigte auch einige Eigenthümlichkeiten in Bezug auf die
ge, die sie während der regelmässigen Fütterung ausschied.
nzig Stunden darauf, nachdem sie wieder zu fressen bekom-
dirte sie nur:

	Grm.	
des dritten Tages	0,168 0,206	Kohlenstoff in der Stunde während des Tages.
:e des vierten Tages	0,249	id.
:e des sechsten Tages	0,259	id.
n Tage	0,250	id.

anition oxydirte sie in ihrem normalen Zustande im Mittel
ılenstoff in der Stunde während des Tages.
:hwäche, welche nach einer so langen Inanition alle Organe
:rklärt es sich, warum in den ersten Tagen die Kohlensäure-
:r ist, als man sie vor dem Versuche gefunden hat. Man
, dass die Assimilation in diesen Tagen weit thätiger ist als
ı, da die Quantität des oxydirten Kohlenstoffes die des nor-
s übertraf.

hat Hr. Boussingault sich überzeugt, dass das Fett der
thwendiger Weise schon in der Nahrung enthalten zu sein
Compt. rend. 1845. 16. *Juin.* Liebig in d. Ann. d. Pharm.
Md.

des Versuchs wurden sie durch Zerreiben unter einande[r] mischt, darauf vollendete man die Austrocknung in dem trock[nen] Vacuum bei einer Temperatur von 130 bis 135°. Die in [...] Tagen gesammelte und so in den Zustand der Trockenhe[it ver]setzte Substanz wog 2,755 Grm. Ihre Farbe war in Folg[e der] innigen Mischung der Harnsäure mit der Galle blassgrün.

Analyse der trocknen Excremente.

Kohlenstoff und Wasserstoff. — I. 0,421 Grm. haben [gege]ben: Kohlensäure 0,493 Grm., Wasser 0,164 Grm.

C = 31,93, H = 4,30.

Kohlenstoff und Wasserstoff. — II. 0,377 Grm. haben [gege]ben: Kohlensäure 0,442 Grm., Wasser 0,150 Grm.

C = 31,97, H = 4,40.

Stickstoff. — 0,305 Grm. haben gegeben: Stickstoff 64[...] Temp. 16°, Bar. auf 0° 0,7618 M., Stickstoff 24,74 Proc.

Asche. — 0,761 Grm. haben zurückgelassen 0,081 Gr[m.] Asche, = 10,64 Proc.

	Zusammensetzung der trocknen Excremente.	Absonderung Asche.
Kohlenstoff	31,95	35,7
Wasserstoff	4,35	4,9
Stickstoff	24,74	27,7
Sauerstoff	28,32	31,7
salzige Substanzen	16,40	—
	100,00	100,0.

In einem Tage (24 Stunden) gab die Taube ohne alle [Nah]rung 0,3935 Grm. an trocknen Excrementen, die nach der v[orste]henden Analyse enthalten:

C = 0,1257 Grm., H = 0,0171 Grm., O = 0,1114 Gr[m.]
N = 0,0974 Grm.

Die Excremente der Taube, die von dem Hirsefutter in [einem] Tage herrührten, enthielten:

C = 1,341 Grm., H = 0,164 Grm., O = 1,122 Grm.
N = 0,299 Grm.

Also ist an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in d[en in] einem Tage der Inanition gesammelten Excrementen nu[r ein] Zehntel von derjenigen Menge dieser Elemente, welche be[i]

normalen Fütterung darin enthalten ist. An Stickstoff hat man den dritten Theil.

Wenn wir, von der Zusammensetzung des Blutes ausgehend, die Quantität dieser Flüssigkeit zu bestimmen suchen, welche während der Respiration der inanitiirten Taube oxydirt ist, so gelangen wir zu einem höchst interessanten physiologischen Schlusse. Denn wir haben hier einen neuen Beweis für die Vermittelung des Fettes bei der Respiration eines inanitiirten Thieres.

Es sei in der That die Zusammensetzung des Blutes (aschenfrei):

C	=	54,4 Grm. *)
H	=	7,5 -
N	=	15,9 -
O	=	22,2 -
		100,0 Grm.

Wenn man, gestützt auf die Resultate der in dem ersten Theile dieses Aufsatzes auseinandergesetzten Untersuchungen, annimmt, dass der durch die Respiration der Granivoren ausgehauchte Stickstoff die Hälfte desjenigen Stickstoffes ist, der sich in ihren Excrementen findet, so hat man für diesen Stoff, der sich binnen 24 Stunden durch die Turteltaube in ihrer Inanition ausscheidet:

In den Excrementen	0,097 Grm.
durch die Respiration	0,0485 -
	0,1455 Grm.

Stickstoff, welcher 0,915 Grm. trocknen Blutes vertritt, welches C = 0,498, H = 0,069, O = 0,203, N = 0,145 Grm. enthält. — Die hier angegebene Kohlenstoffmenge ist offenbar viel zu gering, da wir durch eine unmittelbare Beobachtung wissen, dass die Turteltaube in der Wirklichkeit 2,406 Grm. davon oxydirt; zu dieser Zahl muss man die 0,126 Grm. Kohlenstoff der Excremente hinzufügen. Das Fett muss demnach in Verbindung mit dem Blute, wie es auch Letelletier's Versuche beweisen, die Wärme unterhalten und das Leben fristen, wenn die Thiere der Nahrung beraubt sind.

*) Ich habe unglücklicher Weise das Blut der Taube zu analysiren versäumt; ich nehme hier die Böckmann'sche Blut-Analyse.

Die von der Turteltaube ausgeschiedene Kohlenstoffmenge ist	2,532 Grm.
die, welche vom Blute herrührt	0,498 -
Differenz	2,034 Grm.

Diese muss also aus dem Fette herrühren, dessen Zusam setzung man annehmen kann bestehend aus:

Kohlenstoff	79,0 Grm.
Wasserstoff	11,4 -
Sauerstoff	9,6 -
	100,0 Grm. *)

Die 2,034 Grm. Kohlenstoff würden vertreten 2,575 Fettsubstanz, welche enthält:

In dem zersetzten Blute muss man annehmen:	C = 2,034	H = 0,294	O = (
	C = 0,498	H = 0,069	O = (
Summe	2,532	0,363	(
In den Excrementen fanden sich:	C = 0,126	H = 0,017	O = (
Differenzen	C = 2,406	H = 0,277	O = (

Die 0,136 Grm. Sauerstoff würden 0,017 Grm. Wass aufnehmen, um Wasser zu bilden; folglich oxydirt die inan Turteltaube in 24 Stunden C = 2,41, H = 0,26 Grm., ind 11,20 Grm. Sauerstoff aus der Luft bindet. Die mit Hirse terte Turteltaube oxydirt bei einer Sauerstoffaufnahme au Luft von 19,79 Grm. C = 5,10, H = 0,12 Grm.

Chossat **) hat in seinen vortrefflichen Untersuch über die Inanition beobachtet, dass die hungernden Turtel nichtsdestoweniger, so lange sie leben, eine von der weni schiedene Temperatur behalten, welche sie während der r len ***) Fütterung besitzen; sie ist nur etwas niedriger.

*) Ich habe das Turteltaubenfett nicht analysirt; ich habe da der von Chevreul angegebenen folgenden Zusammensetzungen gen

C = 79,1	H = 11,1	O = 9,8	Schweinefett.
79,0	11,7	9,3	Talg.
79,0	11,6	9,6	Menschenfett.

**) *Annales des sciences naturelles en* 1843. *Tom. XX. p.* 5 *et* 293.

***) Die grosse Anzahl von Beobachtungen über Tauben und Tu ben, welche Chossat gesammelt hat, beweist in der That, dass v

sollte daher das Resultat erwarten, dass eine Turteltaube in dem Zustande der Inanition fast die nämliche Menge brennbarer Elemente wie in dem normalen Zustande oxydirt. Wir sehen jedoch, dass das inanitiirte Thier durch die Respiration ungefähr nur die Hälfte von dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe oxydirt, den es unter dem Einflusse des Futters verbraucht; dieses Resultat erscheint vielleicht etwas seltsam. In Folge des Hungers vermindert sich aber in der That die Masse der Turteltaube schnell; dazu kommt, dass sie in der Fütterung täglich gegen $3\frac{1}{2}$ Grm. Wasser durch die Transspiration ausdünstet, dass ferner Trank und Futter, welches man ihr bei der Temperatur der Atmosphäre reicht, die $8\frac{1}{2}$ Grm. Excremente liefern, die bei der Temperatur von 42° ausgeschieden werden. In dem Zustande der Inanition übersteigt das Gewicht der feuchten Excremente sicherlich nicht 2 Grm., die Turteltaube trank beinahe gar nicht, man kann daher annehmen, dass fast die ganze Menge der ausgeschiedenen Feuchtigkeit von dem zersetzten oder oxydirten Blute herrührte, und dass bei dieser sehr wahrscheinlichen Annahme das durch die

---

der Inanition um die Mittagsstunde die thierische Wärme nur um einen halben Grad niedriger als die ist, welche man zu derselben Stunde bei regelmässigem Futter beobachtet hat; dass sie ferner um Mitternacht im Mittel nicht über 8 Grad unter den normalen Stand in der nämlichen Stunde fällt.

Diese Temperaturen sind im Mittel:

	Mittag. Grad.	Mitternacht. Grad.
In dem normalen Zustande	42,22	41,48
während der Inanition	41,70	38,42
Differenz	0,52	3,06.

Die Versuche Chossat's stellen noch folgende Thatsachen fest:

1) Die thierische Wärme erleidet alle 24 Stunden eine regelmässige Oscillation, in Folge deren sie am Tage steigt und des Nachts fällt. Sie beträgt in dem normalen Zustande 0,74 Grad; während der Inanition 3,28 Grad.

2) Die während der Inanition am Tage stattfindende Oscillation ist um so grösser, je weiter die Inanition schon vorgerückt ist, so dass die Oscillation am Ende des Experiments die zu Anfange beinahe um das Doppelte übertrifft.

3) Die Mittags- und Mitternachtsstunden sind ungefähr die Zeitpuncte für das Maximum und Minimum der animalischen Wärme. Die am Tage stattfindende Oscillation bindet sich jedoch nicht mit ihrer Erscheinung an diese Stunden. Am Tage nähert sich also die Wärme mehr oder weniger der um Mittag, in der Nacht der um Mitternacht.

4) Endlich dauert in dem Verlaufe eines und desselben Experiments die nächtliche Abnahme um so weiter in den Morgen hinein und fängt Nachmittags um so zeitiger an, je mehr das Thier bereits durch die vorgängige Dauer der Inanition geschwächt ist.

Transspiration entzogene Wasser sich nicht auf 2 Grm. belief, so muss daher die Menge der thierischen Wärme, welche dem Thiere zur Erwärmung und Verflüchtigung entzogen wird, offenbar während der Inanition viel geringer sein, als während der Ernährung.

In Bezug auf den Stickstoff der Excremente nahm ich an, dass die Turteltaube in 24 Stunden Inanition 0,915 Grm. trocknes Blut verbraucht. Diese Annahme scheint sich durch den täglich erlittenen Verlust des Thieres zu bestätigen. Dumas und Prevost fanden in der That in dem Taubenblute 0,80 Wassergehalt; bei der Annahme dieser Zahl erhält man für das wasserhaltige, von der Turteltaube in 24 Stunden zersetzte oder oxydirte Blut

	4,58 Grm.
Die Menge des zersetzten oder oxydirten Fettes betrug	2,58 "
Durch den Organismus in 24 Stunden ausgeschiedene Bestandtheile	7,16 Grm.
oder, es hat die Turteltaube während der Inanition auf den Tag verloren	7,70 "

LIX.
Ueber die Stilbenreihe.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique*, *No.* 57. *Mars* 1844.)

Wenn man Bittermandelöl mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, so erhält man, je nach der Concentration der Flüssigkeiten, der Temperatur, dem Vorhandensein von Weingeist, verschiedene Producte, unter welchen Wasserstoffverbindungen des Sulpho- und Sulphabenzoyls (*sulfure et azosulfure de benzène*) die vorzüglichsten sind. Alle diese Producte geben, der trocknen Destillation unterworfen, eine grosse Zahl neuer Verbindungen, unter welchen sich stets diejenige befindet, welche den Hauptgegenstand dieser Abhandlung ausmacht.

Stilben.

Wenn man Benzensulphür (Pikramylsulphür, Berzelius) in einer mit Vorlage und Gasleitungsrohr versehenen Retorte

[illegible], so fängt es sogleich an zu schmelzen. Unterbricht man [illegible] die Operation, so wird die Masse fest, sie bleibt durchsichtig [illegible] kann anfangs in Fäden gezogen werden, wird dann fest und [illegible]brechlich und zeigt keine Spur von Krystallisation. Schmilzt [illegible] sie nun von Neuem und erhält man sie mehrere Minuten lang [illegible] Fluss, so krystallisirt sie beim Erkalten und ist ihrer Natur [illegible] verändert.

Während des Erhitzens entwickelt sich eine grosse Menge [illegible] Schwefelwasserstoff und es verdichtet sich in der Vorlage eine [illegible]inge Menge eines sehr flüchtigen Körpers mit allen Eigen[illegible]aften des Schwefelkohlenstoffes.

Wenn die Gasentwickelung zu Ende ist, so kann man die [illegible]mperatur beträchtlich erhöhen, bevor die Destillation beginnt. [illegible] könnte sie überhaupt unterlassen, weil die Masse unverän[illegible]t übergeht. Sie besteht aber aus zwei verschiedenen Körpern [illegible] verschiedener Flüchtigkeit, die leichter getrennt werden [illegible]nnen, wenn man die zuerst übergegangenen Quantitäten abson[illegible]rt. Sie erstarren dann zu Schuppen, während die letzteren [illegible]rtien sich zu Nadeln vereinigen.

Dieses erste Product ist das *Stilben*, das zweite, worauf [illegible] in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde, ist *Sul[illegible]essale.*

Um das Stilben rein zu erhalten, löst man die ersten Por[illegible]onen der Destillation in Weingeist und filtrirt vom Sulphessal [illegible], welches hierin fast unlöslich ist. Es setzt sich nun in rhom[illegible]chen, mehr oder weniger verlängerten Tafeln ab. Diese [illegible]ngt man auf einen Trichter, und nachdem man den Weingeist [illegible] abtröpfeln lassen, löst man sie in siedendem Aether und über[illegible]st sie der freiwilligen Verdunstung.

Dieser Körper ist farblos und besitzt den Perlmutterglanz des [illegible]bits. Er ist geruchlos und eben so verhält sich sein Dampf. [illegible] ist in Weingeist ziemlich löslich, weniger als Naphtalin, wenig [illegible] kaltem Weingeist. Er krystallisirt aus der weingeistigen Lö[illegible]ng in spitzen rhombischen Tafeln, die gewöhnlich mit den En[illegible] der grösseren Diagonalen an einander gereiht sind. In [illegible]ther ist er löslicher als in Weingeist. Hieraus krystallisirt [illegible] in naphtalinähnlichen Tafeln; diese sind schief rhombische [illegible]ismen.

Der Schmelzpunct dieses Körpers ist sehr veränd Nach dem Schmelzen in einem kleinen Kolben konnte ich durch Schütteln bei 118° zum Erstarren bringen. Ohne I gung krystallisirt er oft erst bei 110° und selten bei 100°.

In allen diesen Fällen bildet er eine schuppige Masse. I stillirt ohne Veränderung bei 292°. Mit dem Cumen C_{36} H_1 glichen, müsste das Stilben C_{56} H_{24} nach dem Gerhardt' Gesetze seinen Siedepunct bei 294° haben. (56—36).7,5 die Temperaturerhöhung für die um 20 grössere Kohlenstof Anzahl sein, welche zu 144°, dem Siedepuncte des Cu addirt werden müssten.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde auf zwei ver dene Weisen vorgenommen. Auf die gewöhnliche Weise sie zu 8,40 gefunden.

Ich habe nun noch ein anderes Verfahren angewandt, w das Thermometer, Barometer und das Bad entbehrlich Dieses besteht darin, die Dampfdichte eines Körpers mit d kannten eines anderen bei derselben Temperatur zu bestim

Der dazu angewandte Apparat ist dem Ofen ähnlich, w man für den Cylinder anwendet, worin man unter Umdrehe Caffee brennt. Dieser Cylinder ist doppelt. Man bringt Glasröhren hinein, welche 8 Zoll lang sind, hinreichend gr Durchmesser und möglichst dünne Wände haben. In di dieser Röhren bringt man den auf Dampfdichte zu prüf Körper und in den anderen einen Körper von bekannter D dichte und dessen Siedepunct wenig von dem des ersteren pers verschieden, oder vielmehr ein wenig unter demselb Man befestigt eine dieser beiden Röhren, die man ausge hat, in der Mitte des Cylinders mit Eisendraht. Man kan gleich noch ein engeres Rohr für ein Thermometer hier einf Nun schliesst man den Cylinder, bringt ihn in den Ofe dreht ihn um seine Axe. Die Axe des Cylinders ist ein geneigt, so dass das verschlossene Ende der Röhren ein tiefer als das ausgezogene liegt. Die Körper, indem sie d förmig werden, treiben die Luft aus; man steigert die Temp und verschliesst die Röhren. Setzt man voraus, dass die R gleichen Inhalt haben und dass sie keine Luft mehr enthalt hätte man durch die Wägung unmittelbar das relative Ge der Dämpfe.

Für den Fall dagegen, wo die Röhren nicht gleich sind, ge-
[illegible]es, sie mit Quecksilber zu füllen, um deren Inhalt und die
[illegible] der zurückgebliebenen Luft zu bestimmen. Da es dabei
[illegible]ig ist, die Temperatur zu kennen, bis zu welcher die Luft
[illegible]t war, so kann dieses mit dem Luftthermometer bestimmt
[illegible]den. Ein Fehler hierbei hat wenig Einfluss, weil man die
[illegible]e der zurückbleibenden Luft sehr gering machen kann.

Auf diese Weise fand ich die Dichte des Stilbendampfes =
[illegible]. Nach der Rechnung müsste sie 8,13 sein. Als Verglei-
[illegible]gskörper nahm ich das Naphtalin. Wenn schon dieses Re-
[illegible]t genauer ausfiel als das erstere, so will ich über die Me-
[illegible] nicht früher urtheilen, als wiederholte Versuche sie be-
[illegible]igen.

Chlor nimmt aus dem Stilben beim Erwärmen Wasserstoff und
[illegible]bindet sich mit dem Stilben. Eben so verhält sich Brom.
[illegible]ende Salpetersäure giebt mehrere neue Producte damit.
[illegible]dhäuser Vitriolöl löst es in der Hitze auf; beim Sättigen mit
[illegible]t erhält man ein Sulphosalz, welches auflöslich ist.

Verdünnte Chromsäure zersetzt es nicht, concentrirte greift
[illegible] der Wärme heftig an. Lässt man die Einwirkung in einer
[illegible]torte vor sich gehen und fügt man dann etwas Wasser hinzu,
[illegible] erhält man bei der Destillation einige Tropfen eines Oeles,
[illegible]ches den Geruch und den Geschmack des Bittermandelöls hat.
[illegible] Luft ausgesetzt, wird es fest und bildet kleine Nadeln.

Die Analyse vom Stilben gab:

I.	II.
0,300 Substanz:	0,300 Substanz:
1,025 Kohlensäure,	1,037 Kohlensäure,
0,180 Wasser.	0,180 Wasser.

Dieses beträgt in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
$C_{28} = 2100$	93,334	93,18	93,38
$H_{24} = 150$	6,666	6,66	6,66.

Diese Formel stellt 4 Volumina des Dampfes dar:

$$C_7 = 7,60$$
$$H_6 = 0,53$$
$$\text{Dichte} = 8,13.$$

Der Versuch oben gab 8,4 und 8,2.

Dieser Kohlenwasserstoff hat dieselbe Zusammensetzung der, welcher in dem Bittermandelöl existirt, $C_{14} H_{12} O_2$, ur Schwefelbenzen $C_{14} H_{12} S_2$; seine rationelle Formel ist den wahrscheinlich die folgende: $2 (C_{14} H_{12})$.

Bei Behandlung mit Chromsäure spaltet er sich und er wiederum Bittermandelöl, welches zu seiner Bildung gedien Es ist dieses, wie ich glaube, das erste Beispiel einer Redı und Wiederoxydation eines organischen Körpers.

α Stilbenchlorür.

Lässt man einen Strom von Chlorgas über geschmo Stilben streichen, so wird es absorbirt, ohne dass sich me Salzsäure bildet. Bei fortgesetzter Einwirkung und Tempı erhöhung bilden sich neue Producte, welche mit einer E kelung von sauren Dämpfen verbunden sind.

Bei Unterbrechung der Operation war das Stilben in Körper umgewandelt. Man sieht leicht, dass, je nachde die Operation längere oder kürzere Zeit anhält, die Resulta ändern müssen. Die 4 Körper sind nun:

Stilbenchlorür α,
Stilbenchlorür β,
Chlostilbaschlorür,
ein öliges Chlorür.

Man giesst auf das Gemenge der drei Körper Aether, v die drei letzten löst.

Um die Verbindung *α* zu reinigen, löst man sie in eir reichenden Menge von Aether in der Siedehitze. Hat man genug hinzugefügt, dass sich nicht schon beim Erkalten K ausscheiden, so erhält man durch freiwilliges Verdampf selben nach einigen Tagen kleine durchsichtige Krystal dem Systeme des schiefen Prisma's mit rechtwinklige angehören.

Dieser Körper ist wenig in Aether und fast unlöslich dendem Weingeist. Er ist zum Theil ohne Zersetzung f bei plötzlich starkem Erhitzen erhält man neben einem Körper Salzsäure.

Eine siedende Lösung von Kali in Weingeist verwan in *Chlostilbase α.*

0,250 gaben:
0,608 Kohlensäure,
0,109 Wasser.

Hieraus gewinnt man die Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100	67,00	66,32
H_{24}	= 150	4,85	4,84
Cl_4	= 885	28,15	28,84
	3135	100,00	100,00.

Sie stellt gleiche Volumina Chlor und Stilben dar. Diese mmensetzung wird einerseits dadurch bestätigt, dass sich Chlor ohne Gasentwickelung mit dem Stilben verbindet, erseits durch die Zersetzungsproducte, welche man durch stisches Kali daraus erhält.

Stilbenchlorür β.

Nach oben bleibt dieses, mit einem öligen Körper und mit lostilbaschlorür gemengt, zurück. Aus einem mit etwas ingeist gemengten Aether krystallisiren die beiden übrigen rper, während der ölige Körper aufgelöst bleibt. Dieses β lorür bildet rechtwinklige oder achteckige durchsichtige Ta- ln, die andere Verbindung erscheint in kleinen weissen und tten Linsen. Man trennt sie mechanisch, löst sie von Neuem weingeisthaltendem Aether, um sie umzukrystallisiren.

Das β Chlorür krystallisirt in achteckigen Tafeln. Es ist blos, blättrig, durchsichtig, von geringem Perlmutterglanz. eingeist löst es leicht, Aether noch leichter.

Eine weingeistige und siedende Lösung von Kali verwandelt se Verbindung in Chlostilbase β.

0,300 gaben:
0,735 Kohlensäure,
0,1305 Wasser.

Dieses beträgt in hundert Theilen:

	Gefunden.
C_{28}	= 66,82
H_{24}	= 4,83
Cl_4	= 28,35
	100,00.

Dieser Körper ist mithin mit dem vorigen isomer.

Stilbaschlorür.

Es krystallisirt in Gestalt kleiner matter Linsen. Es ist in Aether etwas weniger löslich als die vorige Verbindung. Man kann sich selbst des Aethers bedienen, um diese beiden Körper zu trennen, nur muss man das Umkrystallisiren oft wiederholen. Es schmilzt bei 85°. Eine weingeistige und siedende Lösung von Kali zersetzt es. Es bildet sich Chlorkalium und eine ölige Materie, welche Chlor enthält.

Bei der Analyse gaben:

0,250
0,543 Kohlensäure,
0,088 Wasser.

Hieraus erhält man:

		Berechnet.	Gefunden
C_{28}	= 2100	58,90	59,27
H_{22}	= 138	3,85	3,90
Cl_6	= 1328	37,25	36,83
	3566	100,00	100,00.

Diese Formel stellt Stilben — 2 At. Wasserstoff + 6 At. Chlor dar, oder Stilbenchlorür — 2 At. Wasserstoff + 2 At. Chlor.

Stilbenbromür

erhält man, wenn man Stilben mit Brom übergiesst. Diese Körper verbinden sich und entwickeln dabei nur Spuren von Bromwasserstoffsäure. Es bildet sich ein weisses, in Weingeist und in Aether unlösliches Pulver. Man reinigt es durch Waschen mit Aether.

Bei der Destillation wird diese Bromverbindung zersetzt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure mit etwas freiem Brom.

0,300 gaben:
0,530 Kohlensäure,
0,088 Wasser.

Die Forme welche dieser Analyse zu entsprechen scheint, ist folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100	50,00	48,2
H_{24}	= 150	3,54	3,3
Br_4	= 1956	46,46	48,5
	4206	100,00	100,0.

Diesen Körper erhält man gemengt mit einer andern Bromverbindung, welche wahrscheinlich dem Chlostilbaschlorür entspricht, daher rührt die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure.

Das Stilben ist ein sehr kostspieliges Präparat, da man Bittermandelöl dazu anwendet und dieses bei der Behandlung mit Schwefelammonium nur zum Theil in Benzensulphür umgewandelt wird.

Bei der Destillation dieser Schwefelverbindung erhält man vielleicht nur den dritten Theil seines Gewichtes an Stilben. Man wird es daher entschuldigen, wenn ich die Analysen nicht wiederholte und sie exacter machte.

Chlostilbase α.

Lässt man Stilbenchlorür α mit einer weingeistigen Lösung von Kali sieden, so erhält man Chlorkalium und eine ölige, durch Wasser fällbare Materie. Diese ist Chlostilbase α.

Sie ist in Weingeist und Aether löslich, destillirt unverändert. Brom verbindet sich damit.

0,310 gaben:
0,875 Kohlensäure,
0,150 Wasser.

Entsprechend der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{28} = 2100$	78,36	77,0
$H_{22} = 138$	5,15	5,3
$Cl_2 = 442$	16,49	17,7
2680	100,00	100,0.

Diese Analyse findet in folgender Reaction ihre Bestätigung. Ich habe durch vielfache Versuche gefunden, dass, so oft ein Körper, der aus einem Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit Chlor abgeleitet ist, mehr Atome enthält als dieser Körper selbst, man ihm so viele Atome Chlor durch Kali entziehen kann, dass die übrigbleibende Verbindung die gleiche Anzahl von Atomen behält.

0,228 Stilbenchlorür α

wurden mit Kalilösung in Weingeist bis zum Sieden erhitzt. Die mit Wasser verdünnte Lösung, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber behandelt, gab nun einen Niederschlag von 0,127 Chlorsilber.

Auf diese Weise hat das Stilbenchlorür folgende Zersetzung erlitten:

$$C_{28} H_{24} + (Cl_4) + KO = C_{28} H_{22} Cl_2 + (H_2 Cl_2 + KO).$$

und die Verhältnisse der Berechnung und des Versuches stimmen hiermit überein:

$$C_{28} H_{24} Cl_4 : Cl_2 Ag = 3135 : 1793 = 0{,}228 : 0{,}130.$$

Chlostilbase β.

Ein ölartiger, dem vorigen ähnlicher Körper. Man erhält ihn durch Behandeln von Stilbenchlorür *β* mit siedender Lösung von Kali in Weingeist. Dieser Körper ist ohne Zersetzung flüchtig. Ich zweifle nicht daran, dass es eine der Chlostilbase *α* ähnliche Zusammensetzung habe, wiewohl ich keine Analyse davon gemacht habe. Die Einwirkung von Brom bestätigt diese Muthmaassung und stellt eine Verschiedenheit unter den beiden Chlostilbasen fest.

Bromverbindung der Chlostilbase α.

Beim Uebergiessen der Chlostilbase *α* mit Brom verbinden sich diese beiden Stoffe unmittelbar. Man erhält eine feste Materie, welche wenig in Weingeist und Aether löslich ist. Um sie zu reinigen, wendet man siedenden Aether an. Bei freiwilligem Verdampfen setzen sich sechsseitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen an.

Eine Analyse von 1 Decigrm. Substanz gab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff 43,5
Wasserstoff 3,0

und giebt Chlostilbase + Brom:

$$C_{28} H_{22} Cl_2 + Br_4,$$

analog dem Bromür und Chlorür vom Stilben.

Bromverbindung der Chlostilbase β.

Die Chlostilbase *β* verhält sich zu Brom wie ihr isomerer Körper. Die beiden Körper verbinden sich unmittelbar mit einander ohne Entwickelung saurer Dämpfe, und man erhält eine feste Materie, die man durch Lösen in siedendem Aether und freiwilliges Verdampfen reinigt.

Die Krystalle waren undeutlich und konnten nicht gemessen werden. Durch Destillation zersetzt sich dieser Körper in Brom,

Bromwasserstoffsäure und einen neuen, in Nadeln krystallisirten Körper.

0,200 gaben:
0,340 Kohlensäure,
0,035 Wasser,

welche Zahlen zu der Formel führen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100,0	45,3	46,30
H_{22}	= 137,5	3,0	3,05
Cl_2	= 442,5		
Br_4	= 1956,0		
	4636,0.		

Sie stellt Chlostilbase dar, + 4 At. Brom.

Nitrostilbase und Nitrostilbèse.

Um diese Körper zu erhalten, liess ich Stilben mit Salpetersäure sieden, es bildete sich eine gelbe, harzige Materie. Nach dem Trocken und Waschen gab eine Analyse:

0,300
0,808 Kohlensäure,
0,130 Wasser.

Die Zusammensetzung der Nitrostilbase müsste sein:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100,0	74,7	73,4
H_{22}	= 137,5	4,9	4,8
N_2O_4	= 575,0	20,4	—
	2812,5	100,0	

Es ist klar, dass bei der Darstellung dieses Körpers die Einwirkung zu weit fortgeschritten war, und sich schon eine Quantität Nitrostilbèse gebildet hatte. Ich liess von Neuem Salpetersäure auf das vorige Product einwirken und unterbrach die Operation, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden erhalten war. Ich erhielt eine neue gelbe, harzige Materie, welche nach dem Waschen und starkem Trocknen für

0,250 Substanz
0,615 Kohlensäure und
0,095 Wasser gab.

Wenn schon diese Zahlen nicht mit der Formel der Nitrostilbèse stimmen, so zeigen sie nichtsdestoweniger, dass das Stilben, indem es Wasserstoff verliert, dafür zwei Aeq. Untersalpetersäure aufnimmt. Die folgende Formel, welche äquivalente Brüche enthält, stimmt genügend mit dem Versuche:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100	67,8	67,1
H_{21}	= 131	4,2	4,2
N_3O_6	= 862	28,0	28,2
	3093	100,0	100,0.

Ich hatte nicht Material genug, um ausmitteln zu können, ob man reine Nitrostilbèse erhalten könne. Ich glaube dennoch, dass die vorhergehenden Analysen mich berechtigen, die Existenz einer Nitrostilbase $C_{28}H_{22}(N_2O_4)$ und einer Nitrostilbèse $C_{28}H_{20}$ $2(N_2O_4)$ anzunehmen.

Nitrostilbinsäure.

Wenn man einige Grammen Stilben mit Salpetersäure eine Viertelstunde lang sieden lässt, so erhält man einerseits eine gelbe Materie, die beiden vorigen Körper und eine saure Lösung, welche nach dem Abgiessen und Verdünnen ein gelbes leichtes krystallinisches Pulver fallen lässt. Dieses enthält die Säure. Man zieht sie mit verdünntem Ammoniak aus und sättigt dieses mit Salpetersäure.

Es bildet sich sogleich ein Niederschlag, den man abfiltrirt, auswäscht und trocknet.

Die Nitrostilbinsäure ist blassgelblich, fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, noch mehr in Aether. Sie schmilzt bei einer höheren Temperatur als die Nitrobenzoïnsäure und sublimirt sich in Blättchen.

0,314 gaben:
0,630 Kohlensäure,
0,102 Wasser.

0,300, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 12 Cb. C. Stickstoff bei 0,765 und 14°, oder 11,5 bei 0,760 und 0°.

0,350 Silbersalz, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber, hinterliessen 0,1435 metallisches Silber. Diese Zahlen betragen in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{28} = 2100$	55,08	54,70
$H_{22} = 138$	3,58	4,60
$N_2 = 175$	4,58	4,60
$O_{14} = 1400$	36,76	37,10
3813	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{28}H_{22}N_2O_{14} = 3787$	58,4	59,0
$Ag_2 = 2702$	41,6	41,0
	100,0	100,0.

Die Nitrostilbinsäure ist mithin zweibasisch; folgendes ist die Theorie ihrer Bildungsweise, sie entspricht den Ideen, welche ich in meiner vorigen Abhandlung erwähnt habe.

1) Das Stilben nimmt 10 At. Sauerstoff auf, um Stilbinsäure (unbekannt) zu bilden, welche in Folge dieses Sauerstoffüberschusses zweibasisch ist, und man hat mithin:

$C_{28} H_{24} + O_{10}$, Stilbinsäure.

2) Diese vertauscht nun ein Aeq. Wasserstoff gegen ein Aeq. Untersalpetersäure und bildet Nitrostilbinsäure

$= C_{28} H_{22} (N_2 O_4) O_{10}$.

Ueberoxyd des Stilbens (stilbinige Säure).

Der benzoësaure Benzoylwasserstoff, welcher von Liebig und Pelouze analysirt wurde, war durch Einleiten von feuchtem Chlor in Bittermandelöl erhalten. Ich erhielt dieselbe Verbindung durch Behandeln des Bittermandelöls mit rauchender Schwefelsäure in einer anderen Krystallform. Meine Analysen gaben dieselben Resultate, welche Liebig und Pelouze erhielten. Da aber alle diese Analysen nach dem alten Kohlenstoffatom berechnet waren, so glaubte ich die Analyse wiederholen zu müssen.

0,300 gaben:
0,834 Kohlensäure,
0,148 Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit der folgenden Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{28} = 2100$	76,35	75,82
$H_{24} = 150$	5,45	5,47
$O_5 = 500$	18,20	18,71
2750	100,00	100,00.

Wie ich gezeigt habe, erhält man aus dieser Verbindung, wenn man sie mit Kalilauge behandelt, eine ölige Substanz, welche nach dem Austrocknen fest wird und ein Aeq. Kalium auf 28 Aeq. Kohle enthält; die Formel derselben ist:

$$C_{28}H_{22}K + O_5.$$

Gerhardt glaubt, dass die Analyse dieser Substanz fehlerhaft sei, auf den Grund hin, dass sie für die Formel eine ungerade Zahl für den Sauerstoff giebt. Die Beobachtung von Gerhardt ist auf eine so grosse Anzahl von Thatsachen gestützt, dass man sie genau erwägen muss, bevor man sich ausspricht. Aber von allen Analysen, welche von Liebig, Pelouze und von mir angestellt wurden, giebt keine 4 oder 6 Atome Sauerstoff. Vielleicht ist dieses einer Unreinheit des Salzes zuzuschreiben; dasselbe war zwar bald mit Chlor, bald mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Wenn man die von mir aufgestellte Formel annimmt, so nehmen unter Einfluss von Sauerstoff im *statu nasc.* 2 At. Benzenoxyd (Bittermandelöl), indem sie zusammentreten, ein At. Sauerstoff auf.

Stilbesüberoxyd oder Acide stilbeseux.

Als ich diesen Körper bekam, hatte ich die Absicht zu prüfen, ob das Bittermandelöl mehr als 2 At. Wasserstoff unter Einfluss des Chlors abgeben könne. Ich erwärmte gegen Ende der Operation gelinde. Beim Erkalten erstarrte das Oel zu einer krystallinischen Masse, diese war ein Gemenge von:

Benzoylchlorür,
Benzoësäure,
Stilbesüberoxyd
und einer in sehr feinen Nadeln krystallisirten Substanz.

Ich brachte diese Masse auf einen Trichter, dessen Boden mit zerstossenem Glase bedeckt war. Nach dem Abtröpfeln des Oels presste ich sie zwischen Papier und löste sie in einem Gemenge von Aether und Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieses Lösungsmittel hinterliess das Stilbesüberoxyd.

Die Lösung gab nachher beim Abdampfen ein Gemenge von Benzoësäure und einer sehr fein nadelförmig krystallisirten Materie. Verdünntes Ammoniak löste die Säure davon auf. Die nun in kalten Lösungsmitteln unlösliche Verbindung wurde in sie-

endem Aether aufgelöst. Die Lösung der freiwilligen Krystallisation überlassen, gab vollkommen ausgebildete Krystalle.

Diese Krystalle sind sehr wenig in Weingeist und in Aether öslich. Diese Lösungen röthen Reagenzpapier nicht. Bei 145° chmelzen sie; beim Erkalten krystallisirt die geschmolzene lasse, wenn man die Vorsicht brauchte, nicht Alles zu schmelzen; chmilzt man die Krystalle vollständig, so wird die geschmolzene lasse vor dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur zuvor est und gummiähnlich durchsichtig. Beim gelinden Wiedererhitzen krystallisirt sie warzenförmig, strahlig und matt.

Ich habe gezeigt, dass viele Körper der Benzoëreihe und er Naphtalinchlorverbindungen eine ähnliche Eigenschaft haben. s ist dieses ein Fall von Dimorphismus, welcher an das Stilbenberoxyd erinnert, dessen rechtwinklige Varietät sich beim chmelzen in schiefe Prismen verwandelt.

Das Stilbesüberoxyd liefert durch Destillation eine ölige aterie, welche beim Erstarren andere Krystalle zu geben scheint. s ist löslich in Ammoniak und in Kali, Säuren scheiden es daraus nverändert ab. Seine siedende Lösung in ammoniakalischem eingeist giebt mit salpetersaurem Silber einen in sehr glänzenen Schuppen krystallisirenden Niederschlag.

Bei der Analyse gaben:

0,200
0,525 Kohlensäure,
0,078 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100	71,80	71,60
H_{20}	= 125	4,28	4,33
O_7	= 700	23,92	24,07
	2925	100,00	100,00.

0,285 des Silbersalzes gaben beim Glühen 0,139 Silber.

Die Rechnung giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{28}H_{16}O_7$	= 2900	51,8	51,3
Ag_2	= 2700	48,2	48,7
	5600	100,0	100,0.

Dieses Stilbesüberoxyd hat gewiss seine Entstehung unter em Einfluss von Wasser genommen. Denn wenn schon zu seiner

Darstellung trocknes Chlorgas angewandt wurde, so blieb das Gefäss während der Dauer der Operation, 4—5 Tage lang, offen und die Dämpfe der Salzsäure condensirten Wasser über dem Oele. Man kann die Bildungsweise auf folgende Art erklären. 2 At. Bittermandelöl absorbiren 1 At. Sauerstoff, um das Stilbenüberoxyd zu bilden, und dieses vertauscht 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Sauerstoff.

Man könnte annehmen, dass die Bildung dieser Körper von der Gegenwart des Benzoïns herzuleiten sei. Dieses hätte 4 At. Wasserstoff ohne Substitution verloren, um Benzoyl (Benzil) zu bilden, und dieses hätte daraus 3 At. Sauerstoff absorbirt.

Die erstere Erklärung ist im Einklange mit Allem, was ich in einigen zwanzig Abhandlungen geschrieben habe. Sie ist der ähnlich, die ich zur Umwandlung des Terpentinöls in Pinin- und Sylvinsäure gegeben habe.

Diese Erklärung, so wie ich sie vor 8 Jahren gegeben habe, ist folgende: Das Terpentinöl $C_{20}H_{32}$ verliert ein Aeq. Wasserstoff, dieses wird dann ersetzt durch ein Aeq. Sauerstoff $C_{40}H_{30}O$. Dieser Körper verbindet sich nun weiter mit einem andern Aeq. Sauerstoff zu Pininsäure und Sylvinsäure. Um diese Erklärung auf das Stilbesüberoxyd anzuwenden, werde ich sie etwas umsetzen.

2 Aeq. Terpentinöl vereinigen sich und vertauschen 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Sauerstoff.

$$2\,C_{20}H_{32}O_4 = C_{40}H_{60}O_2 + H_4O_2.$$

Dieses neue Product absorbirt nun noch zwei Aeq. Sauerstoff, um Sylvinsäure zu bilden:

$$C_{40}H_{60}O_2 + O_2.$$

Die oben genannte, in feinen Nadeln krystallisirte Materie.

So wie sie erhalten wurde, bedarf sie der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether, den man dem freiwilligen Verdampfen überlässt.

Man erhält feine lange, glänzende, in Bündeln vereinigte Nadeln. Nach dem Schmelzen bilden sie eine durchsichtige, gummiartige Masse; bei gelindem Wiedererhitzen wird sie in kleinen mikroskopischen Warzen krystallinisch.

Diese lösen sich in siedendem Ammoniak und werden daraus

...t wieder durch Salzsäure gefällt. Der Destillation unterwor-...f, gaben sie eine andere krystallisirbare Materie.

Bromverbindung vom Benzamid.

Das Benzamid habe ich dadurch dargestellt, dass ich Benzoyl-...lorür in Weingeist löste und Ammoniak dazu goss. Es bildete ...h sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Benzamid. ...rch Umkrystallisiren aus Weingeist habe ich es rein erhalten. Bei einer zweiten Darstellung auf dieselbe Weise erreichte ...h meinen Zweck nicht; ich glaube, dass das Bittermandelöl nicht ...nge genug mit Chlor behandelt war.

Als ich Benzamid mit Brom in eine Flasche brachte, löste es ...ch, ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Nach 14 ...gen setzten sich im Winter rubinrothe Krystalle ab. Ammoniak ...rsetzt diese rothen Krystalle plötzlich und es scheidet sich Benz-...mid aus. Wasser zersetzt dieselben sehr langsam, an der Luft ...rbreiten sie Bromgeruch.

Man sieht leicht, dass die Analyse dieses Körpers nicht genau ...in kann, aber seiner Entstehungsweise nach kann man ihn als ...ichts Anderes als eine Verbindung von Brom und Benzamid be-...chten. Ich habe die Analyse so angestellt, dass ich die Sub-...anz durch Ammoniak zersetzte und die Bromwasserstoffsäure als ...romsilber bestimmte. Ich fand auf 54,3 Brom 45,7 Benzamid.

$Bz + Br_4$ würde geben:

C_{14}	= 1050	
H_{14}	= 87	
O_2	= 200	
N_2	= 175	
Br_4	= 1956	56,3
	3468	100,0.

Man kann diese Verbindung nicht als ein Benzamidbromür ...trachten, sie ist dem Brom haltenden Camphor ähnlich. Brom ...d Salpetersäure spielen die Rollen des Krystallwassers in Ver-...bindungen der Art.

Constitution der Stilbenreihe.

Das Radical der Benzen- oder Benzoylreihe ist der Kohlen-...wasserstoff C_{14} H_{12}, welchen ich Benzen nenne. Unter verschie-

denen Umständen kann sich dieses Radical verdoppeln und Stilben erzeugen. Umgekehrt kann sich das letztere wiederum spalten und in die Reihe des Benzens zurückgehen.

So giebt Benzensulphür Stilben, und wenn man dieses mit Chromsäure behandelt, so erhält man Benzenoxyd.

Gerhardt erklärt den Vorgang hierbei anders. Er nimmt an, dass durch die Chromsäure die Hälfte des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes aus dem Stilben verbrenne, während der Rest sich oxydire, um Bittermandelöl zu bilden. Wenn man aber bemerkt:

1) dass das Stilben sich nur durch Addition zweier Aeq. des Kohlenwasserstoffes, der in dem Bittermandelöl in dem Benzensulphür existirt, hat bilden können;
2) dass die Brombenzoïnsäure durch Addition zweier Aeq. eines vom Benzenradical abgeleiteten Körpers entsteht;
3) dass man aus dem Stilben die Nitrostilbinsäure gewinnt, welche ihrer Constitution nach der Bromobenzoïnsäure (Bromostilbinsäure) correspondirend ist; so kann man die Umwandlung von Stilben in Bittermandelöl nur als eine Spaltung und nicht als eine Verbrennung betrachten.

Blondeau de Carolles macht in seiner kürzlichen Abhandlung über die Stärke, den Zucker u. s. w. ein neues Gesetz bekannt, welches er das Gesetz der Spaltung der organischen Körper nennt. Ich weiss nicht, ob ich mich nicht irre, dass dieses Gesetz schon sehr alt ist. Die Chemiker haben sehr oft die Aequivalente der organischen Stoffe verdoppelt und verdreifacht, um die Metamorphosen derselben erklären zu können. So hat Berzelius oft viele Verbindungen durch Formeln der folgenden Art: $R + O$, $R_2 + O_2$, dargestellt. Aber diese haben nichts mit der Interpretation von Blondeau de Carolles gemein.

In meiner ersten Theorie der abgeleiteten Radicale habe ich in einem besonderen Artikel dargethan, dass die organischen Körper sich spalten könnten. Als Beispiele habe ich die Uebergänge der Reihe $C_8 H_8$ in die Reihe $C_4 H_4$, diejenigen der Reihe $C_{40} H_{32}$ in die Reihe $C_{20} H_{16}$ angeführt, die der Oelsäure in die der Oenanthsäure.

Blondeau de Carolles konnte mir hierauf entgegnen, dass diese Beispiele nicht gut gewählt seien, und dass die Verbindungen, die ich gewählt habe, nicht reine und einfache Spaltungen

zustellen; indessen macht dieses wenig aus, indem ich die Proposition der Sache in Frage zog. Aber die folgenden Beispiele sind den von **Blondeau** citirten durchaus ähnlich.

Liebig stellte die Knallsäure durch Verdoppelung, die Cyanursäure durch Verdreifachung des Aeq. der Cyansäure dar.

In meiner letzten Abhandlung findet man die folgenden Reihen:

Benzenique, *Bibenzenique*, *Tribenzenique*,
Indenique, *Biindenique*,
Sulphurique, *Bisulphurique*, *Trisulphurique*.

Und diese Reihen gehen von der einen in die andere über, sowohl in steigender als fallender Ordnung.

Ist nun das Stilben durch Juxtaposition zweier Aeq. des Benzens entstanden, oder existirt dieses in der neuen Verbindung nicht mehr? das heisst, ist die Verdoppelung darzustellen durch: $2(C_{14}$ $)$ oder durch $C_{28}H_{24}$?

Ich entscheide mich für die erste Ansicht aus folgenden Gründen. Ich habe bemerkt, dass, wenn ein Radical oder ein abgeleiteter Körper mehr als 3 Aeq. Sauerstoff enthält, derselbe stets eine Säure sei. In der Stilbenreihe aber stossen wir auf eine Menge von Körpern, welche 4 bis 5 Aeq. Sauerstoff mehr enthalten als das Radical; dahin gehören:

Benzoin $C_{28}H_{24} + O_4$,
Stibenüberoxyd $C_{28}H_{24} + O_5$,
Stilbesüberoxyd $C_{28}H_{20}O_2 + O_5$.

Streng genommen könnte man diese letzteren als eine Art schwacher Säuren betrachten.

In meiner letzten Abhandlung versuchte ich zu zeigen, dass, wenn man zu einer Säure noch ein anderes Oxyd hinzufügt, wiederum ein Oxyd oder ein neutraler Körper entstehe.

Das Benzenoxyd, indem es sich verdoppelt, giebt einen neutralen Körper:

$$\text{das Benzoin} \left.\begin{matrix} C_{14}H_{12} \\ C_{14}H_{12} \end{matrix}\right\} + O_4.$$

Wenn man zu einer einbasischen Säure ein Oxyd hinzufügt, erhält man eine einbasische Säure. So die Formobenzoylinsäure. Wenn man einen Kohlenwasserstoff fände, welcher mit Stilben isomer wäre und dasselbe Atomgewicht hätte, dessen Formel aber

$$C_{28}H_{24} \text{ statt } \left\{\begin{matrix} C_{14}H_{12} \\ C_{14}H_{12} \end{matrix}\right. \text{ wäre,}$$

so glaube ich, er würde, indem er Sauerstoff absorbirte, eine Sä
$C_{28}H_{24} + O_4$ isomer mit dem Benzoïn liefern.

Das Stilbenüberoxyd kann mithin eine Verbindung zwe
neutraler Körper sein:

$$\begin{matrix} C_{12}H_{12} + O_2 \\ C_{14}H_{12} + O_3, \end{matrix}$$

und das Stilbesüberoxyd eine analoge Verbindung:

$$\begin{matrix} C_{12}H_{12} + O_2 \\ C_{12}H_8O_2 + O_3. \end{matrix}$$

Diese neutralen Körper können dann, wie das Aldehyd,
Cumylhydrür, Wasserstoff gegen dessen Aeq. Kali, Ammon
Silber u. s. w. austauschen.

Die Benzilinsäure ist ebenfalls ein Körper aus der Stilbenre
abzuleiten von der Verdoppelung des Radicals Benzen. I
Formel muss sein:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{12} + O_4 \\ C_{14}H_{12} + O_2 \end{matrix}\right\} \text{ einbasisch.}$$

Diese Säure entsteht bei Einwirkung von Kali auf Ben
Nach Gerhardt kann diese nicht die von mir aufgestellte
mel $C_{14}H_{10}O_2$ haben; denn sie enthält eine unpaare Anzahl
Wasserstoffäquivalenten und muss verdoppelt werden.

Das Benzoin verwandelt sich unter dem Einfluss von C
in Benzoyl. Es gehört mithin auch in die Stilbenreihe,
seine Formel ist:

$$\begin{matrix} C_{14}H_{12} + O_2 \\ C_{14}H_{12} + O_2. \end{matrix}$$

Sie giebt Rechenschaft für seine Isomerie mit dem Bitter
delöl. Ausserdem ist nach Liebig bekannt, dass das Be
unter dem Einfluss der Wärme sich in Bittermandelöl verwa
Dieses ist eine einfache Spaltung, welche hier stattfindet.

Die Stilbin- und Nitrostilbinsäure ist zweibasisch; sie enth
10 Aeq. Sauerstoff mehr als ihr Radical. Diese starke O
tion des Stilbens und die Sättigungscapacität seiner Säure d
darauf hin, sie als ein verdoppeltes Radical zu betrachten.

Die Formel der Stilbinsäure würde sein:

$$\begin{matrix} C_{14}H_{12} + O_4 & & C_{14}H_{10}M + O_4 \\ C_{14}H_{12} + O_6 & \text{Salze} = & C_{14}H_{10}M + O_6, \end{matrix}$$

und die der Nitrostilbinsäure:

$C_{14} H_{10} \ddot{N} + O_4$
$C_{14} H_{12} + O_6$.

Brombenzoinsäure, welche entsteht, wenn man Brom auf
ures Silber giesst, ist offenbar eine Zusammensetzung
enreihe, von der Stilbinsäure herrührend und ihr corre-
nd:

$C_{14} H_{10} Br_2 + O_4$
$C_{14} H_{12} \quad + O_6$.

folgende Tabelle enthält alle der Stilbinreihe angehö-
rper.

diese Tabelle ist ($X = Az_2\ O_4$) ($N = Az\ \frac{2}{3}$).

Radicale:

	Stilben	$C_{28} H_{24}$,
	Chlostilbase	α $C_{28} H_{22} Cl_2$,
	— —	β $C_{28} H_{22} Cl_2$,
	Nistilbase	$C_{28} H_{22} X$,
ɩannt.	Amastilbase	$C_{28} H_{22} Ad$,
	Nistilbese	$C_{28} H_{20} X_2$,
	Amestilbese	$C_{28} H_{20} Ad$.

Neutrale Verbindungen dieser Radicale:

	Stilbenchlorür α	$C_{28} H_{24} + Cl_4$,
	— — β	id.
	Bromür id.	$C_{28} H_{24} + Br_4$,
	— der Chlostilbase α	$C_{28} H_{22} Cl_2 + Br_4$
	— — — β	id.
	Stilbenoxyd	$C_{28} H_{24} + O_4$,
mid	Azotür id.	$C_{28} H_{24} + N_4$,
ɩurer Ben- asserstoff	Ueberoxyd des Stilbens	$C_{28} H_{24} + O_5$,
	Kalistilbit	$C_{28} H_{22} K + O_5$,
	Ueberoxyd d. Stilbese	$C_{28} H_{20} O_2 + O_5$,
	Silberstilberit	$C_{28} H_{16} Ag_2 O_2 + O_5$,
ɔylid	Azotür d. Azestilbese	$C_{28} H_{22} N + N_2$,
	Unteroxyd d. Stilbese	$C_{28} H_{20} O_2 + O_2$,
r	Unteroxyd d. Imestilbese	$C_{28} H_{20} Im_2 + O_2$,
ɔyl	Unterazotür der Azestilbese	$C_{28} H_{20} N_2 + N_2$.

Säuren:	*Acides:*	
Hypobenzoylige S.	*Stilveux*	$C_{28} H_{24} + O_{5}$,
	Stilvites	$C_{28} H_{24} M_2 + O$[illegible]
Benzilinsäure	*Stilbigre*	$C_{28} H_{24} + O$[illegible]
	Stilbates	$C_{28} H_{22} M + O$[illegible]
Unbekannte	*Stilvique*	$C_{28} H_{24} + O$[illegible]
	Stilvates	$C_{28} H_{20} M_2 + O$[illegible]
Nitrostilbin	*Nistilbarique*	$C_{28} H_{22} X + O$[illegible]
	Nistilbarates	$C_{28} H_{18} M_1 X +$ [illegible]
Chlorobenzoinsäure	*Chlostilbavique*	$C_{28} H_{22} Cl_2 + O$[illegible]
	Sels	$C_{28} H_{18} M_2 Cl_2 + O$[illegible]
Bromobenzoinsäure	*Brostilbavique*	$C_{28} H_{22} Br_2 + O$[illegible]

Seit der Bekanntmachung meiner letzten Tabellen ist die Chemie um mehrere neue Verbindungen bereichert. Ich werde im Folgenden zeigen, dass sie sich unter demselben Gesichtspunkt auffassen lassen.

Ich will mit der einfachsten Reihe beginnen.

Ammeninreihe:

Das Chlorür der Ammise $Az_2 + O_3 Cl_4$.

Säuren:

Salpetersäure $Az_2 H_2 O_2 + O_4$,

Nitroschwefelsäure $Az_2 H_2 O_2 + \begin{matrix} O_3 \\ S \end{matrix}$.

Die Nitrosulphate sind mit den Nitraten isomorph.

Die Ammoniakverbindungen von Malaguti und Sarzeau.

Basisch-chromsaures Kupferoxyd	$(Cr\ Cu + O_4) + 3 (Cu + O$
Ammoniakverbindung	$(Cr\ Am + O_4) + \frac{3}{2} (Cu' + O$
Basisch-chromsaures Zinkoxyd	$(Cr\ Zn + O_4) + 3 (Zn + O$
Ammoniakverbindung	$(Cr\ Am + O_4) + (Zn' + O$
Basisch-chromsaures Cadmiumoxyd	$(Cr\ Cd + O_4) + \frac{3}{2} (Cd + O$
Ammoniakverbindung	$(Cr\ Am + O_4) + (Cd' + O$
Basisch-chromsaures Nickeloxyd	$(Cr\ Ni + O_4) + 3 (Ni + O$
Ammoniakverbindung	$(Cr + Am + O_4) \left(\begin{matrix} Ni \\ Ni' \end{matrix} O \right)$
Kupferoxyammoniur	$\left(\begin{matrix} Cu \\ Cu'_2 \end{matrix} + O_3 \right\} + 6\ Aq$,

Cu′, Zn′, Cd′, Ni′ = Caprammonium,

Zinkammonium etc. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{M} Az_2$.

In meiner Tabelle, betitelt: *Acides et Sels divers, formés par la combinaison des acides anhydres avec l'ammoniaque*, befinden sich einige Fehler, betreffend das Sulphamid und das Carbamid. Es gilt dafür Folgendes: Wenn man Chlorocarbonsäure mit trocknem Ammoniak behandelt, so bildet sich nach Regnault Carbamid und Salmiak, nach Rose hingegen nur ein Product, welches weder Carbamid noch Salmiak enthält; es ist dieses einfacher Weise: kohlensaures Chloramidammoniak,

$$C_4\,Am_2 + \begin{matrix} O_2 \\ Cl_4, \\ Ad_2 \end{matrix} \text{ correspondirend dem } C_4\,Am_2 + O_6.$$

Man hat demnach die folgenden von der Ameisensäure und der zweibasischen Kohlensäure abgeleiteten Säuren, wasserhaltig angenommen:

Einbasische Säuren:

Ameisensäure	$C_4\,H_4 + O_4$,
Oxychlorcarbonätherarten	$C_4\,H_2\,Cl_2 + O_4$,
Urethylan	$C_4\,H_2\,Ad + O_4$.

Zweibasische Säuren:

Säuren der Carbonate	$C_4\,H_4 + O_6$,
— der Oxychlorocarbonate	$C_4\,H_4 + \begin{matrix} O_4 \\ Cl_4 \end{matrix}$,
— der Sulphocarbonate	$C_4\,H_4 + \begin{matrix} O_2 \\ S_4 \end{matrix}$,
— der andern Arten derselben	$C_4\,H_4 + S_6$,
— des durch Ammoniak u. Chloroxycarbonsäure gebildeten Salzes	$C_4\,H_4 + \begin{matrix} O_2 \\ Ad_2. \\ Cl_4 \end{matrix}$

Wenn man die Chloroschwefelsäure mit trocknem Ammoniak behandelt, so bildet sich nach Regnault Sulphamid und Ammoniaksalz, aber nach Rose erhält man nur eine einzige Substanz; es ist dieses vielleicht ein Ammoniaksalz, durch eine Oxychloramidsäure gebildet:

$$SO_2, Cl_2 + 2\, H_6 Az_2 = S\,(H_8\, Az_2) + \begin{matrix} Cl_2 \\ O_2, \\ Ad \end{matrix}$$

dem neutralen schwefelsauren Ammoniak entsprechend $= S\,(H_8\, Az_2) + O_4$.

Aethenreihe.

Bunsen führt in seiner letzten Abhandlung über die Kakodylverbindungen an, dass er eine sirupförmige Flüssigkeit erhalten habe, deren Zusammensetzung $C_4\, H_{12}\, As_2\, O_8$ sei, und bemerkt dabei, dass sie beim Verbrennen mit Explosion verbrenne.

Zeigt diese Explosion wohl nicht an, dass die Verbindung Untersalpetersäure enthalte, ist sie nicht vielleicht Nitrokakodylsäure?

Kakodylsäure $C_4\, H_{14}\, As_2 + O_4$,

Nitrokakodylsäure $C_4 \begin{matrix} H_{12}\, As_2 \\ Az_2\, O_4 \end{matrix} + O_4$.

Die Formel stimmt mit den Analysen von Bunsen. Sollte er den Stickstoff übersehen haben?

Oenyl- und Acrylreihe.

In der Oenylreihe finden sich zwei Körper, das Oenenoxyd (*Mesitaldehyd*) und die Oenylsäure (*Pteleïnsäure*), letztere unbekannt. Redtenbacher macht in seiner interessanten Arbeit über das Acroleïn und die Acrylsäure die Zusammensetzung des Acroleïns und der Acrylsäure bekannt. Diese haben genau die Zusammensetzung des Mesitaldehyds und der Pteleïnsäure. Es ist wahrscheinlich, dass diese Körper nicht identisch, aber isomer sind, denn der Geruch des Acroleïns ist so ausgezeichnet, dass Kane ihn nicht kann unerwähnt gelassen haben, wenn das Mesitaldehyd ihn besässe. Das Acroleïn gehört demnach in eine mit der Oenylreihe isomere Reihe.

Radical:

Acren $C_6\, H_8$.

Oxyd und Chlorür der Radicale:

Acrenoxyd (Acroleïn) $C_6 H_8 + O_2$.

Säuren:

Acrylige S. $C_6 H_8 + O_3$,
Acrylsäure $C_6 H_8 + O_4$.

Metal.

Acrum $C_6 H_8 h_2$.

Neue Dracylreihe.

Glénard und Boudault machten vor Kurzem die Resultate einer Untersuchung der Destillationsproducte des Drachenblutes bekannt.

Das Hauptproduct dieser Körper ist ein Kohlenwasserstoff, welchen jene Chemiker Dracyl nennen; seine Formel ist $C_8 H_{10} =$ 4 Vol. Unter Einwirkung von Chlor giebt er Chlorodracyl $C_8 H_6 Cl_4$ und mit Salpetersäure behandelt Nitrodracylsäure $C_8 H_6 O_4 (Az_2 O_4)$.

Diese Reihe scheint mir sehr wichtig zu sein, weil nach Gerhardt die Analysen fehlerhaft sind, wenn sie Wasserstoff in unpaarer Anzahl der Aequivalente geben.

Wenn das Dracyl ein dem Aethen $C_4 H_8$ analoges Radical wäre, so würde ich kein Bedenken tragen, die Ansicht Gerhardt's anzunehmen, denn ich habe alle meine Formeln so gestellt, dass ihre Wasserstoffatome durch 4 theilbar sind.

Aber es können organische Metalle existiren, die wie das Methyl, Aethyl, Amyl, Cetyl stets eine unpaare Anzahl von Wasserstoff enthalten; seien dieses nun Wasserstoffverbindungen der Radicale. Man muss mithin prüfen, ob sich das Dracyl wie ein Radical verhält. Aber alle Radicale geben Säuren, wenn sie im Allgemeinen 4 At. Sauerstoff aufgenommen haben.

Palen	$C_2 H_4$,
Ameisensäure	$C_2 H_2 + O_4$,
Aethen	$C_4 H_8$,
Essigsäure	$C_4 H_8 + O_4$,
Oenen, Acren	$C_6 H_8$,
Oenyl, Acrylsäure	$C_6 H_8 + O_4$,
Tetren	$C_8 H_{16}$,
Buttersäure	$C_8 H_{16} + O_4$,
Ceten	$C_8 H_{64}$,
Cetylsäure	$C_{32} H_{64} + O_4$
etc.	

Eben so hat man für die Nitrogensäuren:

Nitroameisensäure	$C_2 H_2 X + O_4$,
— Essigsäure	$C_2 H_6 X + O_4$,
— Buttersäure	$C_2 H_{14} X + O_4$,
— Benzoësäure	$C_{14} H_{10} X + O_4$
etc.	

Man kann sagen, dass die Nitrogensäuren entstehen, wenn ein Radical ein Aequivalent Wasserstoff gegen ein Aequivalent Untersalpetersäure vertauscht und 4 At. Sauerstoff aufnimmt.

Die Nitrodracylsäure ist aber entstanden durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und Vertauschen von 2 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Untersalpetersäure.

Das Dracyl ist demnach kein Radical und kann eine unpaare Anzahl von Wasserstoffäquivalenten haben.

Entspräche ferner das Dracyl dem Aethyl und dem Methyl, so müsste es sich mit Chlor verbinden. Ich glaube vielmehr, dass es ein Hydrür des Radicals $C_{16} H_8$ ist, welches seinen Wasserstoffüberschuss bald mit, bald ohne Substitution abgeben kann.

Ich bilde demnach folgende Reihe:

Aethen	$C_4 H_8$,	Dracen	$C_8 H_8$,
Chlorethase	$C_4 H_6 Cl_2$	Chlodracase	$C_8 H_6 Cl_2$
etc.		etc.	

Oxyde, Chlorüre und Hydrüre der Radicale.

Aethenoxyd	$C_4 H_8 + O_2$,	Dracenoxyd	$C_8 H_8 + O_2$,
Hydrür, unbekannt	$C_4 H_8 + H_2$,	Dracyl (hydrür)	$C_8 H_8 + H_2$,
Chlorür	$C_4 H_8 + Cl_4$,	Chlorür	$C_8 H_8 + Cl_2$,
— der Chlorethase	$C_4 H_6 Cl_2 + Cl_4$,	— Chlorodracyl	$C_8 H_6 Cl_2 + Cl_2$.

Säuren.

Essigsäure	$C_4 H_8 + O_4$,	Dracylsäure	$C_8 H_8 + O_4$,
Nitro-Essigsäure	$C_4 H_6 X + O_4$,	Nitrodracylsäure	$C_8 H_6 X + O_4$.

Metalle.

Ethum	$C_4 H_8 h_2$,	Dracum	$C_8 H_8 h_2$.

Phenylreihe.

In meiner Tabelle hatte ich das Anil dargestellt als Phen oder
ızin, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aeq. Amid
ətzt sei.

Phen $C_{12} H_{12}$,
Anil $C_{12} H_{10}$ Ad.

Das Nicotin stellt sich durch seine Eigenschaften neben das
l und muss eine analoge Constitution haben. Nach den Ana-
ən von Barral und Ortigosa würde es enthalten: $C_{10}H_{16}Az_2$.
ɒen wir ihm die Constitution des Anils, so haben wir: $C_{10} H_{12}$
Az_2), ableitend von $C_{10} H_{14}$. Aber diese Formel enthält die
sserstoffäquivalente in unpaarer Anzahl, und dieses kann
ht sein.

Ich hatte Barral so eben um eine Probe seines Nicotins ge-
en, um seine Zusammensetzung zu bestätigen, als ich die Arbeit
ı Melsens über dieses Alkali erhielt. Melsens's Formel ist:
, $H_{14} Az_2$. Geben wir ihr die Constitution des Anils, so haben
: die Formel $C_{10} H_{10} (H_4 Az_2)$, abgeleitet von $C_{10} H_{12}$, und der
ısserstoff ist durch 4 theilbar.

Die neuen Verbindungen von Cahours passen ganz natür-
h in folgende Reihe:

Salenreihe.

Oxyde der Radicale:

Salicylamid $C_{14} H_{10} Ad O_2 + O_2$,
Anilamid $C_{14} H_8 X Ad O_2 + O_2$.

Säuren.

Salicylsaures Methyl	$C_{14} H_{10} Me O_2 + O_4$,
— — und Eisen	$C_{14} H_8 Fe Me O_2 + O_4$,
— — Aethyl	$C_{14} H_{10} E O_2 + O_4$,
— — und Kali	$C_{14} H_8 K E O_2 + O_4$,
indigsaures Methyl	$C_{14} H_8 X Me O_2 + O_4$,
— — und Kali	$C_{14} H_6 X K Me O_2 + O_4$,
chlorosalicylsaures Methyl	$C_{14} H_8 Cl_2 Me O_2 + O_4$,
— — und Kali	$C_{14} H_6 Cl_2 K Me O_2 + O_4$,
bichlorosalicylsaures Methyl	$C_{14} H_6 Cl_4 Me O_2 + O_4$,
— — *und Kali*	$C_{14} H_4 Cl_4 K Me O_2 + O_4$.

Kann es bei solchen Thatsachen noch zweifelhaft sein, dass das Chlor und das Brom so wie die Untersalpetersäure die Rollen in ihren Verbindungen spielen, wie ich sie bezeichnet habe?

Naphtalinreihe.

Rochleder betrachtet in seiner Arbeit über die Flechten die Chrysophansäure als Naphtalin + Sauerstoff. Seine Formel ist: $C_5 H_8 + O_3$. Das Atomgewicht konnte aus Mangel an Substanz nicht bestimmt werden. Nach dieser Formel, wenn wir sie annehmen, kann die Säure nicht in die Naphtalinreihe gehören, weil dessen Formel $C_{20} H_{16}$ ist.

Da aber Rochleder sich des basisch-essigsauren Bleies bediente, um das Bleisalz seiner Säure darzustellen, so konnte dieses auch nur basisches Salz sein. Dann könnte die Formel der Säure sehr wohl $C_{20} H_{16} + O_6$ sein, die nicht ohne Zusammenhang mit den beiden Oxychloronaphtalinsäuren ist, $C_{20} (H Cl O)_{16} + O_4$.

Es ist dabei bemerkenswerth, dass diese beiden Säuren, wie die Chrysophansäure, gelb und ihre Salze roth sind.

LX.

Ueber die Destillationsproducte des Benzensulphürs und des Benzenazotürs.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique*, *No.* 56. *Août* 1844.)

Wenn man Benzensulphür (Pikramyl) der Destillation unterwirft, so entwickeln sich zu Anfang Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. In der Retorte bleibt eine geschmolzene Masse, welche ein Gemenge von Stilben und einem neuen Körper ist, welchen ich *Thionessal* nenne. Um diesen zu erhalten, muss man das zuerst übergegangene Product, welches zu Schuppen erstarrt, entfernen; dieses ist Stilben. Steigert man darauf die Temperatur, so verdichtet sich nun das Thionessal im Retortenhalse als nadelförmige Krystalle.

Um es zu reinigen, lässt man es im gepulverten Zustande mit her sieden. Dieser löst das Stilben. Es hinterbleibt ein sses Pulver, auf welches man eine grosse Menge Aether giesst, Alles gelöst ist. Durch Verdampfen erhält man daraus das onessal in asbestartigen, bündelförmig oder kugelförmig vergten Massen. Wohlfeiler ist es, statt des Aethers rectificirtes inöl anzuwenden, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte unlöslich ist. Es scheidet sich daraus in kugelig gruppirten leln aus.

Das Thionessal ist farblos und geruchlos, es krystallisirt in lenartigen Nadeln.

Siedender Weingeist löst nur Spuren davon auf. Aether löst schwer. Siedendes Steinöl löst es am besten. Bei 178° schmilzt und erstarrt dann beim Erkalten zu einer schwammigen Masse, , indem sie den noch flüssigen Theil absorbirt, sich aufbläht. Man kann bisweilen die Temperatur bis zur gewöhnlichen ken lassen, bevor die Masse erstarrt, sie wird dabei nicht krylinisch. Erwärmt man nun von Neuem, so krystallisirt die sse auf einmal.

Bei 233° kann man sie stets zum Krystallisiren bringen, wenn n einen kleinen Krystall hineinwirft. Der Dampf besitzt en schwachen Geruch; nicht nach Schwefel. Das Thionessal brennt mit röthlicher, russender Flamme. Eine siedende Lög von Kali in Weingeist zersetzt es nicht. Kalium zersetzt es der Wärme. Es bildet sich Schwefelkalium und ein grosser satz von Kohle.

Siedende Salpetersäure greift es schwer an. Die Flüssigkeit hält keine Schwefelsäure.

Brom entwickelt damit sogleich Bromwasserstoff.

Eine Verbrennung ohne Sauerstoff gab:

0,835 Kohlensäure $C = 85{,}14$
0,116 Wasser $H = 4{,}84$.

Eine zweite, mit einem Sauerstoffstrom beendigte Analyse b aus

0,300 Substanz:
0,950 Kohlensäure,
0,1325 Wasser.

Zur Schwefelbestimmung verbrannte ich 0,500 Substanz mit iem Gemenge von kohlensaurem Kalk, chlorsaurem Kali und

Salpeter; dieses Gemenge wurde in ein langes Glasrohr geschüttet und die Verbrennung von vorn her angestellt. Als das Thionessal zu brennen anfing, entstand eine so heftige Detonation, dass ich glaubte, die ganze Verbrennung sei beendigt; allein es entstand bald darauf eine zweite und später wiederholten sie sich so, dass die Röhre einen continuirlichen Ton wie eine Orgelpfeife gab, der 6—8 Minuten anhielt. Nach beendigter Verbrennung wurde der Rückstand mit heissem Wasser und Salpetersäure gelöst. Salpetersaurer Baryt gab daraus 0,320 Niederschlag. Diese Zahlen führen zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 1950,0	86,2	86,35
H_{18}	= 212,5	4,9	4,90
S	= 201,0	8,9	8,80
	2363,5	100,0	100,05.

Die folgende Gleichung zeigt den Vorgang, welcher stattfindet, wenn man Benzensulphür destillirt:

$$4\,(C_{14}\,H_{12}\,S_2) = C_{28}\,H_{24} + C_{28}\,H_{18}\,S + C_4\,S_4 + H_6\,S_3.$$

Stilben.

Bromthionessil.

Thionessal wird durch Brom heftig angegriffen, es entwickelt sich unter Erhitzung Bromwasserstoff und es bleibt eine feste Masse zurück, die man durch Kochen mit Aether reinigt. Diese ist in Weingeist, Aether und Steinöl unlöslich. Sie schmilzt bei einer hohen Temperatur, erstarrt in rhombischen Tafeln und verflüchtigt sich ohne Zersetzung.

0,300 gaben:
0,512 Kohlensäure,
0,060 Wasser.

Hieraus erhält man:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 1950	46,5	46,5
H_{14}	= 88	2,1	2,2
Br_4	= 1956	46,6	
S	= 201	4,8	
	4195	100,0.	

Durch Einwirken von Brom sind mithin 4 At. Wasserstoff urch 4 At. Brom ersetzt.

Nitrothionessil.

Salpetersäure greift das Thionessal selbst in der Siedehitze ar langsam an. Dieses erweicht anfangs, nachher bildet sich ne gelbe, zerreibliche, poröse Kruste, welche das *Nitrothiones-l* ist. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser, Kochen mit ether und Weingeist, welche nichts davon lösen. Hiernach bleibt s als ein flockiges Pulver zurück. Es ist in diesem Zustande ellgelb, leicht schmelzbar, erstarrt nach dem Schmelzen zu einer rchsichtigen, nicht krystallinischen Masse. Bis zum Sieden rhitzt, entzündet es sich und hinterlässt viel Kohle.

Eine Lösung von Kali in Weingeist ist ohne Wirkung darauf.

0,300 gaben:
0,637 Kohlensäure,
0,075 Wasser.

0,200 gaben 18 Cb.C. Stickstoff bei 13° und 0,765 M.

Der Schwefel wurde nicht bestimmt, aber er musste völlig in r neuen Verbindung enthalten sein, weil die Flüssigkeit keine hwefelsäure enthielt.

Die erhaltenen Zahlen führen zu der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{26}	= 1950	57,5	57,9
H_{14}	= 88	2,6	2,7
N_4	= 350	10,3	10,5
O_8	= 800	23,7	
S	= 201	5,9	
	3389	100,0.	

Sie stellt Thionessal dar — 2 Aeq. Wasserstoff + 2 Aeq. atersalpetersäure.

Aus den vorhergehenden Producten kann man folgende Reihe lden:

Radicale.

Essen (unbekannt)	$C_{26} H_{20}$,
Thionessal	$C_{26} H_{14} S$,
Nitrothionessil	$C_{26} H_{14} X_2 S$,
Bromthionessil	$C_{26} H_{14} Br_4 S$.

Oxyde.

Benzon (Essenoxyd) $C_{26}H_{20} + O_2$,
Chlorbenzon (Chloressaloxyd) $C_{26}H_{14}Cl_2 + O_2$.

Säuren.

Essensäure (unbekannt) $C_{28}H_{20} + O_4$.

Pikrylreihe.

Pikryl.

Wenn man Bittermandelöl mit Schwefelammonium b
so erhält man bald Benzensulphür, bald Azosulphür, vers
andere ölige, sirupförmige und nicht krystallinische Prod
hatte eine sehr grosse Quantität dieser öligen Product
unterwarf sie der Destillation und erhielt anfangs Wass
moniak, Schwefelwasserstoff und verschiedene Oele.

Die ersteren Producte, welche leichtflüssig waren,
abgesondert, alle ferneren dagegen gesammelt. Sie ware

Ein oder mehrere Oele des Pikryls, in Aether seh löslich.
Stilben, in Aether weniger löslich.
Thionessal, sehr wenig in Aether löslich.
Lophin, noch weniger in Aether löslich.

Um sie zu trennen, muss man die gepulverten Substa
siedendem Aether lösen; dieser löst die Oele, das Pikryl,
ben und eine sehr geringe Quantität der übrigen Materien.

Durch Erkälten und Abdampfen setzt sich das Stilbe
ab. Man reinigt es leicht durch drei- bis viermaliges Um
lisiren aus Weingeist oder Aether.

Ich habe in meiner Abhandlung gesagt, dass ich diese
durch Destillation von Benzensulphür erhalten habe; da
aber nicht in der Gewalt hat, dieses letztere nach Willküh
halten, so kann man mit grösserem Vortheil die rohen P
anwenden, welche man bei der Einwirkung von Schwef
nium auf in Weingeist gelöstes Bittermandelöl erhält. M
das Ganze gegen drei Wochen lang einwirken.

Auf gleiche Weise kann man das Thionessal darstelle
nimmt zu dem Ende den in Aether unlöslichen Rückstand
dendem Steinöl auf; das Thionessal löst sich und kry
beim Erkalten.

ikryl findet sich in der ätherischen Lösung, woraus man abgeschieden hat. Beim Verdampfen erhält man eine e Materie, die mit Krystallkörnern erfüllt ist. Man dieses Gemenge ein wenig Aether, schüttelt schnell t ab. Das Pikryl bleibt in braunen Körnern zurück. die Aetherlösung wiederum verdampfen, wäscht wie s. w. Man sammelt alle Körner und löst diese in Bei langsamem Abdampfen erhält man sehr schöne , welche aber noch gefärbt sind. Um sie farblos zu n, muss man sie 3—4mal aus einem Gemenge von Wein- Aether krystallisiren lassen.

Pikryl ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser. Es irt in schönen Octaëdern, die beim ersten Anblick von chtwinkligen Prisma mit rechteckiger Basis herzuleiten rch die Messung aber als einem schiefen Prisma angehörig wurden. Es ist in Aether sehr leicht löslich, viel we- n Weingeist. Beim Erkalten bleibt es durchsichtig wie , ohne zu krystallisiren. Chlor und Brom verbinden sich Eine alkoholische und siedende Lösung von Kali wirkt arauf ein.

romsäure giebt beim Sieden ein braunes, zum Theil in lösliches Gemisch. Der in Aether unlösliche Theil kann er sehr hohen Temperatur in weissen Blättern sublimiren. zersetzt es in der Hitze, und wenn man die Producte mit behandelt, so löst dieser eine weisse, in Rhomboëdern kry- te Substanz.

0,300 gaben:
0,889 Kohlensäure,
0,124 Wasser.

0,300 gaben 12 Cb. C. Stickstoff bei 11° und 0,765 M.

se Zahlen führen zu der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{42} = 3150$	80,80	80,80
$H_{28} = 175$	4,50	4,59
$O_4 = 400$	10,20	9,85
$N_2 = 175$	4,50	4,76
3900	100,00	100,00.

Pikrylbromür.

Wenn man Brom auf Pikryl giesst, so bildet sich sogleich eine dicke gummiartige Materie. Man muss sie mit einem Stabe zertheilen, damit das Brom vollständig auf die eingehüllten Theile einwirken könne. Es entwickelt sich dabei kein Bromwasserstoff, aber wenn man die Flasche nach Verlauf einer Stunde der Einwirkung öffnet, so entweichen einige saure Dämpfe. Die folgenden Versuche wurden mit einem Pikryl angestellt, welches eine Stunde lang mit Brom in Berührung war. Die gummiartige Materie wurde dann mit Weingeist gewaschen, um das überschüssige Brom zu entfernen; darauf löst man es in Aether (darin ist es sehr leicht löslich) und fällt es mit Weingeist.

Um es vom Weingeist und Aether zu befreien, welche es hartnäckig zurückhält, muss man es schwach im leeren Raume erhitzen. Es bläht sich dabei beträchtlich auf, fällt nachher zusammen und bildet ein durchsichtiges zerbrechliches Harz. Es scheint zum Theil unverändert zu destilliren und giebt dabei zuletzt ein wenig Bromwasserstoff und Kohle.

0,200 gaben:
0,450 Kohlensäure,
0,061 Wasser.
0,300, mit Kalk zersetzt, gaben 0,174 Bromsilber.

Diese Zahlen geben die folgende Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{42}	= 3150	61,50	61,36
$H_{27,5}$	= 172	3,35	3,33
O_4	= 400		
N_2	= 175		
$Br_{2,5}$	= 1220	23,80	24,30
	5117		

Man kann sie betrachten als ein Gemenge von Pikrylbromür und Bromopikryl darstellend.

$$4\,(C_{42}\,H_{27,5}\,O_4\,N_2\,Br_{2,5}) =$$
$$3\,(Br_2 + C_{42}\,H_{28}\,N_2\,O_4) + (Br_2 + C_{42}\,H_{26}\,N_2\,O_4\,Br_2).$$

Das erste Glied stellt das Product der unmittelbaren Einwirkung des Broms auf Pikryl dar, und das zweite das Product,

elches sich durch hinlänglich fortgesetzte Einwirkung bilden ürde.

Pikrylchlorür.

Das Chlor verhält sich bei Wärmeeinwirkung wie das Brom. s entwickelt sich Salzsäure, und man erhält eine weiche, harzarge, in Aether sehr lösliche Materie; aus dieser Lösung kann sie it Aether gefällt werden.

0,300 gaben:
0,750 Kohlensäure,
0,103 Wasser.

Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{84}	= 3150	69,0	68,2
H_{27}	= 168	3,7	3,8
O_4	= 400		
N_2	= 175		
Cl_3	= 663		
	4556		

Sie stellt ein Gemenge dar von 1 At. Pikrylchlorür und 1 At. hloropikrylchlorür.

Nitriprikryl.

Siedende Salpetersäure zersetzt das Pikryl; es bildet sich eine elbe harzige Materie. Durch ein hinlänglich fortgesetztes ochen löst sich Alles, und beim Erkalten setzt sich eine schön elbe, etwas krystallinische Materie ab. Giesst man Wasser dazu, schlägt sich aus der salpetersauren Lösung noch eine neue uantität nieder.

Diese Substanz ist in Aether leicht löslich, schwer löslich in 'eingeist. Bei der Destillation zersetzt sie sich mit Entzündung. e Analyse gab:

0,400
0,830 Kohlensäure,
0,043 Wasser.
0,240 gaben 27 Cb.C. Stickstoff bei 15° und 0,765 M.

Man erhält hieraus:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{42} = 3150$	56,30	56,80
$H_{22} = 138$	2,45	2,37
$O_{16} = 1600$	28,75	28,23
$N_8 = 700$	12,50	12,60
5588	100,00	100,00.

Diese Formel stellt Pikryl dar — 3 Aeq. Wasserstoff + 3 Aeq. Untersalpetersäure.

Ich habe in meinen früheren Abhandlungen gezeigt, dass die aus dem Bittermandelöl abgeleiteten Körper als Radical einen Kohlenwasserstoff = $C_{14} H_{12}$ haben, welchen ich Benzen nenne. Er bildet die folgende Reihe, aus welcher ich nur einige Glieder aufzähle:

Benzenreihe.

Benzen (unbekannt) $C_{14} H_{12}$.

Oxyde, Sulphüre etc.

Bittermandelöl	$C_{14} H_{12} + O_2$,
Benzensulphür	$C_{14} H_{12} + S_2$,
Benzamid	$C_{28} H_{10} Ad + O_2$.

Säuren.

Benzoësäure	$C_{14} H_{12} O_4$,
abgeleitete	$C_{14} H_{10} X + O_4$,
Anthranilsäure	$C_{14} H_{10} Ad + O_4$.

Die Verbindungen der vorigen Reihe können, indem sie sich verdoppeln, eine andere Reihe, welche man Bibenzenreihe oder Stilbenreihe nennen könnte, entstehen lassen:

Stilbenreihe.

Stilben	$C_{28} H_{24}$,
abgeleitet	$C_{28} H_{22} Cl_2$.

Oxyde, Chlorüre etc.

Stilbenchlorür	$C_{28} H_{24} + Cl_4$,
Benzoin	$C_{28} H_{24} + O_4$,
Benzoyl	$C_{28} H_{20} O_2 + O_2$.

Säuren.

Benzilsäure	$C_{28}H_{24} + O_6$,
Stilbensäure	$C_{28}H_{24} + O_{10}$,
etc.	

Das Pikryl und einige andere Verbindungen könnten eine ribenzenreihe geben, deren Radical 3 ($C_{14}H_{12}$) und nicht $C_{42}H_{36}$ 'äre; darnach hätte man:

Pikrenreihe.

Radicale.

Pikrén	$C_{42}H_{36}$,
Benzostilben	$C_{42}H_{30}O_3$.

Oxyde und Azotüre.

Pikryl	$C_{42}H_{28}O_4 + N_2$,
Pikrylbromür	$C_{42}H_{28}O_4 + \left\{ \begin{matrix} N_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right.$,
Chlorpikrylchlorür	$C_{42}H_{26}Cl_2O_4 + \left\{ \begin{matrix} N_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$,
Nitripikryl	$C_{42}H_{22}X_3O_4 + N_2$,
Benzhydramid (dem Benzenazotür isomer)	$C_{42}H_{36} + N_4$.

Pikryl — ein Aeq. Cyan stellt das Benzolon dar, welches man 'hält, wenn man Benzenazotür mit Kali behandelt.

Amaron.

Um diesen Körper zu erhalten, unterwirft man Benzoylazotid velches man sehr häufig bei Behandlung des Bittermandelöls mit mmoniak erhält) der Destillation. Es entwickelt sich zuerst ein enig von einem Oele, dem bald eine andere, wenig flüssige Subanz folgt, die im Retortenhalse fest wird.

Diese Substanz ist ein Gemenge von zwei neuen, dem Amaron ıd dem Lophin. Man findet dieses letztere in den Producten, :lche das Pikryl begleiten.

Um das Amaron zu erhalten, zerreibt man das Destillat, ischt mit wenig Aether ab, um das Oel zu entfernen, und kocht rauf mit Weingeist und ein wenig Alkohol. Das Lophin löst h. Man filtrirt heiss, wäscht das Amaron mit Weingeist

und kocht es nach dem Trocknen mit rectificirtem Steinöl. Es löst sich darin nicht leicht. Beim Abkühlen krystallisirt es in kleinen Nadeln, welche man durch Waschen mit wenig Aether vom Steinöl befreit.

Das Amaron ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich. Siedender Aether löst davon nur eine geringe Menge. Weingeist noch weniger.

Es schmilzt bei 233° und krystallisirt beim Erkalten in langen strahligen Nadeln. Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und nimmt damit eine herrlich blutrothe Farbe an, die durch Zusatz von Wasser sogleich zerstört wird. Wenn man davon eine concentrirte heisse Lösung macht und diese in einer kleinen Schale an der Luft stehen lässt, so krystallisirt das Amaron, sowie die Schwefelsäure Wasser anzieht.

Salpetersäure ist darauf ohne Wirkung, sie löst nur sehr wenig und lässt dieses beim Erkalten in glänzenden Nadeln fallen.

Eine siedende Lösung von Kali in Weingeist greift es nicht an.

Die Analyse gab:

0,400
1,296 Kohlensäure,
0,186 Wasser.

In Procenten:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{62} =	2400,0	88,46	88,36
H_{22} =	137,5	5,07	5,16
N_2 =	175,0	—	—
	2712,5	100,00	100,0.

Die Formel des Amarons ist vielleicht:

$C_{32} H_{20} Im_2$, abzuleiten von $C_{32} H_{24}$.

(Fortsetzung folgt.)

LXI.
Ueber das Lophin, eine neue organische Base.

Von
Laurent.

(*Revue scientifique*, *No.* 56. *Août* 1844.)

Wenn man in einer Retorte Benzenazotür (Hydrobenzamid, Pikramylnitrür) erhitzt, so entwickelt sich zuerst Ammoniak und ein leichtflüssiges wohlriechendes Oel. Sobald die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, befindet sich in der Retorte eine geschmolzene Masse, die man destilliren kann, wenn man die Temperatur beträchtlich erhöht. Aber es ist besser, diese geschmolzene Masse auszugiessen, sie erstarrt dann zu einer krystallinisch strahligen Masse. Diese besteht nur aus zwei Stoffen, wovon der eine sich nur in geringer Menge als eine in heissem Aether ziemlich lösliche und daraus in glänzenden Blättern krystallisirbare Substanz vorfindet, während die grössere Menge in Aether unlöslich ist; diese ist das *Lophin*. Durch Anwendung von Aether wurden die beiden Substanzen getrennt. Vor der Behandlung mit Aether muss die Masse zu Pulver gebracht werden.

Auf folgende Weise wurde das Lophin krystallisirt erhalten. Dasselbe wurde in einem Kolben mit Weingeist zum Sieden gebracht (das Lophin löst sich darin nicht) und hierauf kaustisches Kali in Stücken hineingeworfen, bis Alles gelöst war, und das Ganze dann zum Erkalten hingestellt. Es setzten sich nun seidenglänzende schöne Krystalle federbuschartig gruppirt ab, die auf einen Trichter gebracht wurden, um die alkalische Flüssigkeit ablaufen zu lassen, worauf sie mit Weingeist gewaschen wurden.

Als ich mit dem Lophin so verfuhr, wusste ich noch nicht, dass es sich mit Säuren verbinden könne. Jedenfalls kann man es auf folgende Weise krystallisirt erhalten: Man behandelt es mit Weingeist und ein wenig Salzsäure und versetzt diese Lösung kochend mit weingeistigem Ammoniak. Hierdurch wird man, je nach der angewandten Menge Weingeist, das Lophin mehr oder weniger gut krystallisirt erhalten.

Man kann auch durch Destillation des Benzoylazotids das Lophin erhalten. Die dabei erhaltene feste Masse ist ein Gemenge von Amaron und Lophin, die man mit Hülfe von Steinöl trennen

kann. Anwendung von siedendem Weingeist und Salzsäure wird sich zur Trennung gewiss noch besser eignen.

Wenn man Benzen-Azosulphür destillirt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, ölige Materien, Stilben, Thionessal und Lophin, kurz alle Producte, die man erhält, wenn man getrennt Benzensulphür und -azotür destillirt. Mit Hülfe von wenigem Aether nimmt man die Oele hinweg. Siedender Aether oder Weingeist löst das Stilben. Steinöl löst dann das Thionessal und mit Hülfe von siedendem Weingeist und Kali reinigt man das Lophin; auch würde man statt dessen Weingeist, mit Salzsäure versetzt, anwenden können.

Durch Destillation der rohen Producte, welche sich bei 2—3wöchentlicher Einwirkung von Schwefelammonium auf Bittermandelöl bilden, erhält man dieselben Producte als durch das Benzen-Azosulphür. Man findet dabei noch ausserdem das Pikryl.

Mittelst dieser rohen Producte habe ich fast alles Stilben, Pikryl, Thionessal und Lophin dargestellt, welche mir zu meinen Untersuchungen dienten.

Das Lophin ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack und in siedendem Wasser unlöslich.

Es schmilzt bei 260°, beim Erkalten krystallisirt es in Nadeln; es destillirt unverändert.

Es ist selbst in der Siedehitze fast unlöslich in Weingeist, woraus es in Büscheln krystallisirt, eben so in Aether, ferner in Steinöl, woraus es sich als weisses Pulver absetzt, in Terpentinöl, woraus man ein weisses Pulver erhält, welches unter dem Mikroskope mit rhombischer Basis abgestutzte Prismen darstellt.

Eine gehörig concentrirte Lösung von Kali in Weingeist ist das beste Lösungsmittel, es greift selbst bei längerem Kochen die Substanz nicht weiter an.

Die Lösung in Weingeist bläut das rothe Lakmuspapier nicht. Mit den meisten Säuren bildet das Lophin Salze, welche in Weingeist löslich, in Wasser unlöslich sind.

Brom löst es nach einer Einwirkung von 24 Stunden leicht auf; beim Oeffnen der Flasche entwickeln sich nicht Dämpfe von Bromwasserstoff. Giesst man Aether darauf, so löst sich Alles; versetzt man es weiter mit Weingeist und überlässt man es dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich sehr schöne gelbe Krystalle, welche gerade Prismen mit rectangulärer Basis zu sein

scheinen. In der Hitze zersetzen sie sich, indem sie Brom verlieren, und werden beim Waschen mit Wasser weiss; sie zerfallen zu Staub, indem sie ihre Farbe verlieren.

Die Analyse des Lophins gab aus

I. 0,300 Substanz:
0,942 Kohlensäure,
0,146 Wasser.

II. 0,300
0,941 Kohlensäure,
0,145 Wasser.

III. 0,300 gaben 25 Cb.C. Stickstoff bei 0,770 Mm. und $15° = 9,24$ Proc.

Diese Zahlen führen zu der folgenden Formel:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{46}	= 3450,0	85,99	85,64	85,54
H_{34}	= 212,5	5,30	5,40	5,36
N_4	= 350,0	8,71	9,24	9,24
	4012,5	100,00	100,00	100,00.

Lophinchlorür.

Man erhält dieses Salz beim Behandeln von Lophin mit siedendem, Salzsäure haltendem Weingeist. Beim Abkühlen erhält man ein krystallinisches Salz. Um es besser krystallisirt zu erhalten, löst man es in einer hinlänglich grossen Menge Weingeist, den man zum Sieden bringt; darauf giesst man heisses Wasser hinein. Nimmt man es darauf vom Feuer, so erhält man wohlgebildete Krystallblätter. Diese bringt man auf ein Filter, wäscht sie mit sehr schwachem Weingeist und Wasser.

Dieses Salz ist in Weingeist und siedendem Wasser unlöslich. Seine Lösung in schwachem Weingeist giebt einen Niederschlag von Lophin, wenn man Ammoniak hinzufügt.

		Berechnet.	Gefunden.
Lophin	= 4012,5		
H_2	= 12,5		
Cl_2	= 442,5	9,96	9,97
	4467,5	100,00.	

Schwefelsaures Lophin.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen rectangulären Blättchen. Man erhält es durch Behandeln von mit Weingeist benetztem Lophin mit Schwefelsäure, Erhitzen und Krystallisiren, indem man heisses Wasser hinzugiesst.

Ich habe dieses Salz zweimal dargestellt, ohne es rein erhalten zu haben. Seine Lösung in Weingeist röthet das Lakmuspapier; durch Wasser wird es gefällt, aber es bleibt ein wenig schwefelsaures Salz in der Lösung, denn zugefügtes Ammoniak giebt einen Niederschlag von Lophin darin. Nach der Formel $SO_3 + H_2O + Lp$ müsste das stark getrocknete Salz 10,83 wasserfreie Schwefelsäure enthalten. Zwei verschiedene Salze gaben 11,5 und 13,2 Säure; vielleicht existirt ein saures Salz.

Lophinplatinchlorür.

Man vermischt die siedenden Lösungen von Lophinchlorür und Platinchlorid. Nach gehörigem Verdünnen setzen sich nach einigen Stunden schöne, blass orangefarbene Krystalle dieses Salzes ab. Nach dem Erkalten giesst man die Mutterlauge ab und wäscht mit Weingeist.

0,500 Salz,

mit Kalk verbrannt, gaben nach Behandeln mit heissem Wasser, Salpetersäure und Silberlösung 0,400 Niederschlag.

0,500 hinterliessen beim Glühen 0,091 Pt,
0,500 — — — 0,0915 -

Die Zahlen geben:

			Berechnet.	Gefunden.	
Lophin	=	4012,5			
H_2	=	12,5			
Cl_6	=	1327,0	20,15	19,73	
Pt	=	1233,0	18,72	18,30	18,20
		6585,0	100,00.		

Salpetersaures Lophin.

Wie das vorige Salz in Weingeist löslich und unlöslich in Wasser; krystallisirt in feinen leichten Blättern ohne Glanz.

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{46} =	3450	68,60	67,60
H_{40} =	250	4,98	4,95
N_6 =	525	10,40	10,80
O_8 =	800	16,02	16,65
	5025	100,00	100,00.

Dieses Salz enthält 2 At. Krystallwasser:

$$N_2 O_5, H_2 O, Lp + 2 Aq.$$

Wenn man es trocknet, bis es anfängt zu erweichen, so verliert es die 2 At. Wasser, wie die folgenden Analysen zeigen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{46} =	3450	71,82	71,00
H_{36} =	225	4,68	4,70
N_6 =	525		
O_6 =	600		
	4800.		

Wenn man es erhitzt, bis es völlig geschmolzen ist, so bläht es sich auf, indem es rothe Dämpfe und vielleicht ein wenig Wasser verliert.

Der Rückstand gab:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{46} =	77,9	78,5
H_{36} =	5,1	5,0
N_4 =	7,9	8,5
O_4 =	9,1	8,0
	100,0	100,0.

Diese Formel giebt salpetersaures Lophin — 1 At. Stickstoffoxyd. Ob der getrocknete Rückstand ein Gemenge ist, habe ich nicht untersucht.

Nitrilophyl.

Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf das Lophin, so bildet sich unmittelbar eine leimartige, sehr leicht in Alkohol lösliche Materie; diese ist salpetersaures Lophin. Kocht man hingegen die Säure mit Lophin, so erhält man unter Zersetzung des Lophins eine gelbe, ölige Materie, welche beim Erkalten erstarrt.

Diese ist das *Nitrilophyl.* Man reinigt es durch Kochen mit Weingeist. Es ist orangegelb, pulvrig und krystallinisch. Bei Wärme-Einwirkung schmilzt es und scheint sich zum Theil ohne Zersetzung zu verflüchtigen; darauf entzündet es sich auf einmal und hinterlässt viel Kohle.

Es ist in siedendem Weingeist fast unlöslich, doch hinterlässt es dieser beim Erkalten in Form leichter Flocken, die unter dem Mikroskope als aus Blättchen bestehend erkannt werden.

Es löst sich in kaustischem Kali; die Lösung, welche rothbraun ist, giebt bei Zusatz von Wasser einen röthlichen Niederschlag, welcher beim Waschen gelb wird. Das Waschwasser giebt einen gelben Niederschlag, wenn man es mit Säuren sättigt. Dieser Niederschlag scheint mit der ursprünglichen Materie identisch zu sein.

Die Analyse dieses Körpers gab aus

0,300 Substanz:
0,660 Kohlensäure,
0,085 Wasser.

0,300 gaben 43 Cb.C. Stickstoff bei 17° und 0,576 M.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{46} = 3450$	60,52	60,00
$H_{28} = 175$	3,07	3,14
$N_{10} = 875$	15,30	15,70
$O_{12} = 1200$	21,11	21,16
5700	100,00	100,00.

Diese Formel stellt das Lophyl — 3 At. Wasserstoff + 3 Aeq. Untersalpetersäure dar.

Das Nitrilophyl, im leeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, scheint 3—4 Atome Wasser zu enthalten, nach den folgenden Analysen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{46} =	56,09	55,0
H_{36} =	3,60	3,4
N_{10} =	14,20	14,8
O_{16} =	26,11	26,8
	100,00	100,0,

$$C_{46}\,H_{28}\,X_3 + 4\,H_2\,O.$$

Bis jetzt haben wir keine Hydrate dieser Art ausser einer salpetrigsauren Verbindung des Anthracins. Aber die Analysen dieses Körpers sind meiner Meinung nach alle zu wiederholen.

LXII.
Ueber die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil und Bittermandelöl.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique, No.* 60. *Decbr.* 1844.)

Bei Behandlung von Benzil mit Ammoniak erhielt Zinin eine Verbindung, welcher er die Formel $C_{42} H_{30} O_2 N_2$ gab.

Ich erhielt eine andere Substanz, welche ich *Imabenzil* nannte und deren Zusammensetzung ich durch die Formel $C_{14} H_{11} N O$ darstellte.

Das Wenige, was über diese Körper von Zinin und von mir bisher angegeben, gestattete weiter keine Einsicht in den Zusammenhang derselben, weshalb ich das Studium derselben wieder aufnahm und die folgenden neuen Verbindungen erhielt.

Darstellung.

Ich löste Benzil in absolutem Weingeist, erwärmte dabei und leitete in die noch warme Lösung einen Strom von Ammoniak. Beim Erkalten und stets unter dem Einflusse des Gases bildete sich ein weisser pulveriger Absatz, und nach 24 Stunden war dieser mit kleinen Nadeln bedeckt, die Lösung enthielt andere Körper und das Ganze war ein Gemenge von:

Imabenzil, in siedendem Weingeist und Aether fast unlöslich,
Benzilimid, ein wenig in Weingeist und Aether löslich,
Benzilam, in Weingeist und Aether leicht löslich,
Oel, welches in Weingeist und Aether sehr leicht löslich ist.

Nachdem die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wurde, blieb das Imabenzil beim Filtriren auf dem Filter.

Beim Abkühlen schieden sich dann ferner seidenglänzende Nadeln von Benzilimid aus, gemengt mit gröberen Krystallen von Benzilam.

Nach dem Abgiessen und freiwilligen Verdunsten setzte sich das Benzilam in Form gröberer, mit einer geringen Menge Benzilimid gemengter Krystalle ab; die nun noch übrige Flüssigkeit enthielt das Oel und ein wenig Benzilam.

Das Imabenzil wurde mit Aether gewaschen; das Benzilimid wurde wiederholt aus Weingeist zum Krystallisiren gebracht.

Das Benzilam wurde in einem Gemenge von Weingeist und Aether wieder aufgelöst und dem freiwilligen Verdampfen überlassen.

Imabenzil.

Dieser Körper stellt sich als ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver dar; es ist in Wasser unlöslich und fast unlöslich in Weingeist und siedendem Aether.

Um sich zu überzeugen, dass es rein ist, löst man etwas davon in einer sehr grossen Menge siedendem Weingeist oder Aether. Beim Erkalten erhält man dann ein weisses krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope nur gerade Prismen mit rhombischer Basis darstellen darf, bei welchen diese Endfläche durch zwei dreieckige ersetzt ist, welche auf den verticalen stumpfen Kanten aufgesetzt sind.

Das Imabenzil schmilzt bei 140°. Wenn es einmal geschmolzen war, so kann es bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten, indem es weich, harzartig und dann ohne zu krystallisiren fest wird. Aber es ist dadurch zersetzt und giebt an Aether, worin es sich leicht löst, mindestens zwei Substanzen ab, wovon die eine in Aether wenig löslich ist.

Bei einer Destillation hinterliess es keine rückständige Kohle und gab keine gasförmigen Producte, wenigstens nicht bei den geringen dazu verwendeten Quantitäten. Eine siedende Lösung von Kali in Weingeist löst es sehr leicht. Schüttet man Wasser dazu, so bildet sich ein Niederschlag von Benzilimid; die filtrirte Lösung enthielt nur Kali.

Salzsäure, in Weingeist gelöst, ist darauf ohne Wirkung.

Salpetersäure, gelinde erhitzt, zersetzt es schnell unter Entwickelung rother Dämpfe. Nach einigen Secunden ist es in ein gelbes Oel verwandelt, welches beim Erkalten krystallisirt. Diese Materie löst sich leicht in Weingeist und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, welche um ein gemeinschaftliches Centrum gruppirt sind. Es ist in Ammoniak unlöslich.

Gewöhnliche Schwefelsäure löst das Imabenzil leicht bei gelindem Erwärmen. Verdünnt man mit Wasser, so fällt Benzilam. Die Analyse von

0,300 Substanz gab:
0,884 Kohlensäure,
0,140 Wasser.

0,300 gaben 16,5 Cb. C. Stickstoff bei 18° und 0,761 M.

Diese Data entsprechen in Procenten:

		Berechnet.	Gefunden.	Aeltere Analyse.
C_{14} =	1050,0	80,4	80,34	80,0
H_{11} =	68,7	5,3	5,18	5,3
N =	87,5	6,7	6,80	7,3
O =	100,0	7,6	7,68	7,4
	1306,2	100,0	100,00	100,0.

Verdoppelt man die Anzahl der Atome, so erhält man ein Aeq. Benzil — 2 Aeq. Sauerstoff + 2 Aeq. Imid. Dieser Körper gehört zur Stilbenreihe.

$$C_{28} H_{20} O_4 + H_6 N_2 = C_{28} H_{20} O_2 (H_2 N_2) + H_4 O_2.$$

Benzilimid.

Um diese Substanz zu erhalten, kann man das Benzil mit Ammoniak behandeln, oder Imabenzil mit weingeistiger Kalilösung kochen.

Es stellt sich als weisse seidenglänzende Nadeln dar, die unter dem Mikroskope büschelförmig vereinigt erscheinen.

Es ist einigermaassen in Weingeist und in Aether löslich.

Bei 130° kommt es in's Schmelzen, bildet dann eine gummiartige Masse, die erst langsam erstarrt, wenn sie bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet ist. Wie es scheint, destillirt es unverändert, aber das Destillat löst sich leicht in Aether und krystallisirt daraus beim Verdampfen desselben in Nadeln. Siedende Kalilauge ist darauf ohne Wirkung. Salzsäure zersetzt es nicht.

Salpetersäure greift es bei gelinder Wärme leicht an. Nach einigen Secunden bildet sich ein gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Dieses ist in Ammoniak unlöslich, löslich in Aether, woraus es in Nadeln krystallisirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzilimid bei gelindem Erwärmen leicht auf. Beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein Niederschlag von Benzilam.

Bei der Analyse gaben

0,290 Substanz:

0,851 Kohlensäure,

0,147 Wasser.

0,200 gaben 14 Cb. C. Stickstoff bei 21° und 0,760 M.

Dieses beträgt für 100 Theile:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	=	80,4	80,0
H_{22}	=	5,3	5,6
O_2	=	7,6	7,4
N_2	=	6,7	7,0
		100,0	100,0.

Dieser Körper ist mithin mit dem Imabenzil isomer und die Wirkung des Kali's auf letzteren besteht mithin nur darin, eine isomere Umsetzung zu veranlassen. Diese Identität wird durch noch durch das Verhalten beider Körper zu Schwefelsäure bestätigt, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die durch Einwirkung von Wärme und Salpetersäure auf das Imabenzil erhaltenen Producte dieselben sind als diejenigen, welche man unter denselben Umständen aus dem Benzilimid erhält.

Benzilam.

Man kann diesen Körper durch Behandlung von Benzil mit Ammoniak darstellen, oder besser, indem man Benzilimid oder Imabenzil in Schwefelsäure auflöst.

Der hierzu einzuschlagende Weg ist wohl am besten folgender: Man muss das Benzil mit Ammoniak behandeln, wie oben angegeben. Man hat darauf das Oel zu entfernen und das rückständige Gemenge von Benzilimid, Imabenzil und Benzilam mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu behandeln.

Wenn man darauf Wasser zu der Auflösung giesst, so erhält man anfangs eine ölige Materie, die fast unmittelbar erstarrt. Nach dem Waschen mit Wasser und schnellem Abspülen mit ein wenig Alkohol löst man es in einem Gemenge von Weingeist und Aether, um durch freiwilliges Verdampfen schöne Krystalle zu erhalten.

Das Benzilam stellt farblose, zerbrechliche Prismen dar, die man auf den ersten Blick für unverändertes Benzil h

›nnte. Aber es krystallisirt in einem anderen Systeme. Es
ıd gerade Prismen, deren Basen durch zwei rechtwinklige
ächen ersetzt sind.

Das Benzilam ist in Weingeist und Aether sehr löslich. Aus
sterem erhält man es in 1—2 Zoll langen, aus letzterem in
ırzeren, aber stärkeren Krystallen. Es schmilzt bei 101°, und
enn es nur unvollständig geschmolzen wurde, so krystallisirt es
im Erstarren. Ist es vollständig geschmolzen, so kann seine
emperatur bis zur gewöhnlichen sinken, bevor es fest wird,
ıd dann krystallisirt es nicht mehr.

Wenn man es dann wieder sehr gelinde erwärmt, so wird es
ıdurchsichtig und krystallinisch.

Es destillirt ohne Veränderung.

Eine siedende Lösung von Kali in Weingeist wirkt nicht
ırauf ein.

Schwefelsäure löst es leicht, Wasser scheidet es daraus ohne
eränderung ab.

Salpetersäure zersetzt es sehr heftig und giebt ein Oel,
elches beim Erkalten in Nadeln krystallisirt und in Ammoniak
ılöslich ist. Dieses Product scheint demjenigen, welches man
ter denselben Umständen aus dem Benzilimid und Imabenzil er-
ılt, ähnlich zu sein.

Die Analyse gab von

0,300 Substanz:

0,964 Kohlensäure,

0,135 Wasser.

0,200 gaben 13 Cb. C. Stickstoff bei 18° und 0,760 M.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	= 2100,0	87,94	87,63
H_{18}	= 112,5	4,73	5,00
N_2	= 175,0	7,33	7,60
	2387,5	100,00	100,00.

Wenn schon die Bildung dieses Körpers aus Benzil und Am-
moniak sich sehr einfach erklären lässt, so bietet derselbe doch
ige Eigenthümlichkeiten dar. Diese bestehen darin, dass
asserstoff aus dem Ammoniak und dem Benzil zur Bildung von
asser austritt:

$$\begin{array}{l} C_{28}\,H_{20}\,O_4 + H_6\,N_2, \\ H_2\ \ O_4 + H_6 \\ \hline C_{28}\,H_{18}\qquad N_2. \end{array}$$

Diese Reaction bestätigt die Ideen von **G e r h a r d t** über Wasseräquivalent. Das Ammoniak verliert allen seinen Wasstoff, um den zu vervollständigen, den die Bildung von Was erfordert.

Das Imabenzil und das Benzilimid kann man durch Benzil + 2 At. Wasser darstellen. Man begreift dann leicht die W kung, welche die Schwefelsäure darauf ausübt; sie nimmt die 2 At. Wasser hinweg und bildet Benzilam:

$$C_{28}\,H_{22}\,O_2\,N_2 - H_4\,O_2 = C_{28}\,H_{18}\,N_2.$$

Das Benzilam ist dem Stilben äquivalent, aber um dieses ei zusehen, muss man $N_{\frac{2}{3}}$ = Az setzen; dann hat man in Aequiv lenten $C_{14}\,H_{12} = C_{14}\,H_9\,Az_3$.
Stilben. Benzilam.

Die Verbindung, welche Zinin entdeckte.

Zinin erhielt bei Behandlung von Benzil mit flüssigem Ammoniak einen Körper, über den er nur wenig mitgetheilt hat.

Dieser ist in Weingeist löslich, krystallisirt in kleinen, strahlenden Nadeln, ist ohne Veränderung in weingeistigem Kali, Ammoniak und in weingeistiger Salzsäure löslich. Bei der Berechnung seines Atoms mit C = 75 erhielt man:

$$\begin{array}{lr} C = & 86,5 \\ H = & 5,2 \\ N = & 4,6 \\ O = & 3,7 \\ \hline & 100,0. \end{array}$$

Die folgende Formel stimmt damit zur Genüge überein:

$$\begin{array}{lr} C_{42} = & 87,2 \\ H_{30} = & 5,2 \\ N_2 = & 4,8 \\ O = & 2,8 \\ \hline & 100,0. \end{array}$$

Nach Zinin bildet sich dabei zugleich Benzoëäther. Die Bildung desselben kann man folgendermaassen ableiten:

$$5\,.\,C_{14}\,H_{10}\,O + H_6\,N_2 = C_{42}\,H_{30}\,N_2O + 2\,C_{14}\,H_{12}\,O_4 + H_6$$

Benzamyl.

Als ich Bittermandelöl mit Ammoniak behandelte, erhielt ich gegen ein Dutzend Körper, worunter 4—5 neue waren. Einige derselben hatten so geringe Stabilität, dass sie sich schon bei der weiteren Behandlung mit Aether oder Weingeist zersetzten.

Ich werde mich damit begnügen, einen davon zu beschreiben. Man muss sich nicht darüber wundern, wenn ich ihn auf dieselbe Art erhielt, als ich ganz andere Körper früher bekommen habe; man kann diese Körper nun einmal nicht nach Willkühr erhalten.

Nachdem ich Bittermandelöl mit Kali geschüttelt hatte, habe ich es destillirt, wobei ich die letzten Reste in der Retorte zurückliess; diese betrugen etwa ein Drittel. Ich arbeitete nun mit diesem Rückstande. Ich löste ihn in einem Gemenge von Weingeist und Aether und liess einen Strom von Ammoniakgas hineinströmen. Die überstehende Flüssigkeit goss ich ab, mischte den Absatz mit Aether und kochte dann mit einer grossen Menge desselben.

Diese ätherische Flüssigkeit erfüllte sich dann beim Erkalten mit äusserst feinen seidenglänzenden Krystallen. Der Aether liess nur noch ein weisses Pulver fallen, welches ich Benzamyl nenne. Da dieses Pulver Benzoylazotid sein konnte, so behandelte ich es mit einer sehr grossen Menge Aether. Diese Lösung liess nun beim Erkalten ein weisses Pulver fallen, welches unter dem Mikroskope nur kleine gerade Prismen mit rhomboïdischer Basis darstellte. Die Basen waren durch zwei Flächen ersetzt, welche auf den verticalen spitzen Kanten aufgesetzt sind. Das Benzoylazotid krystallisirt in kurzen Prismen mit rhombischer Basis ohne weitere Modificationen.

Das Benzamyl ist in Weingeist, Aether, Steinöl, selbst in der Siedehitze, fast unlöslich.

Es schmilzt bei 170°, bleibt dann beim Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur leimartig und flüssig. Später wird es fest.

Es destillirt scheinbar unverändert, aber das Destillat löst sich leicht in Aether.

Salzsäure und siedender Weingeist zersetzen dasselbe, es bleibt dabei eine geringe Menge eines weissen Pulvers, welches zeigte, dass der Körper, über welchen ich arbeitete, nicht völlig rein war.

Kali, in Weingeist gelöst, zersetzt es leicht. Beim Al
setzt sich eine krystallinische Substanz ab.

Salpetersäure verwandelt es in ein Oel, welches beim
ten krystallisirt. Die Analyse dieses Körpers gab:

0,250 Substanz:
0,737 Kohlensäure,
0,123 Wasser.
0,250 gaben 15 Cb. C. Stickstoff bei 17° und 0,755 M

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	= 1050,0	80,7	80,4
H_{10}	= 62,5	4,8	4,9
N	= 87,5	6,7	6,6
O	= 100,0	7,8	8,1
	1300,0	100,0	100,0.

Wenn schon diese Analyse recht gut mit der Berecl
passt, so darf man ihr nicht viel Zutrauen schenken, weil e
bei Behandlung mit Salzsäure zeigte, dass das Product nicht
war. Der oxydirte, ihm entsprechende Körper würde sein:

Unbekannt: $C_{56}\,H_{36}\,O_8 + H_{12}\,N_4 = C_{56}\,H_{40}\,O_4\,N_4 + H_8\,O$

Hydrobenzamid.

Man hat die Zersetzung des Hydrobenzamids in Zweife
zogen. Ich habe den Versuch wiederholt. 5 Grm. Hydroben
wurden in Weingeist gelöst und 2 Stunden lang im Sieden e
ten. Es entwickelte sich Ammoniak und es blieb nach dem
dampfen des Weingeistes Bittermandelöl zurück. Als hi
Ammoniak und Weingeist zugegossen wurden, bildete sich wi
Hydrobenzamid.

LXIII.

Chemische Untersuchungen über das Reifen der Früchte.

Von

E. Frémy.

(*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Tom. XIX. No.* 17.)

Die Academie der Wissenschaften erkannte im Jahre 1821 m Hrn. Bérard einen Preis und dem Hrn. Couverchel eine renvolle Erwähnung für ihre Aufsätze über das Reifen der üchte zu. Sie liess dem Werthe ihrer Arbeiten alle Gerech- ;keit widerfahren, gab aber zugleich das Votum ab, dass ihre obachtungen einer Fortsetzung und Ausdehnung fähig wären.

Ich war daher der Meinung, dass die Academie eine neue beit über das Reifen der Früchte mit Nachsicht aufnehmen und in Verlangen, gerade ihr die ersten Resultate meiner Forschun- n vorzulegen, für einen Beweis gelten lassen würde, wie sehr die Richtung, welche sie den Chemikern schon lange ange- en hat, zu verfolgen bemüht bin.

Bevor ich aber die Zusammensetzung, welche die Früchte in verschiedenen Zeiten ihres Wachsthums und Reifens haben, andelte, schien es mir zweckmässig, einige allgemeine Be- htungen, welche sich auf die Phänomene des Reifens beziehen, auszuschicken; ich habe die Ehre, sie als den ersten Theil ner Untersuchungen hier vorzulegen.

Meine Absicht war vor Allem, den Einfluss zu bestimmen, chen die Bestandtheile der Luft auf die Entwickelung der chte ausüben könnten.

Meine Versuche erstreckten sich besonders auf die Früchte fleischigen Samenkapseln. Ich stellte über die Respiration Früchte eine grosse Anzahl von Experimenten an; da es der m nicht verstattet, sie hier in's Einzelne zu verfolgen, so be- ige ich mich, zu erwähnen, dass ich bei den Untersuchungen r vom Baume abgenommene Früchte, wenn sie der atmosphä- hen Luft ausgesetzt waren, stets eine schnelle Umwandlung Sauerstoffes in Kohlensäure beobachtete; meine Versuche be- igen also vollständig diesen wichtigen Theil der Arbeit rard's.

Man weiss, dass dieser geschickte Chemiker, um die Unerlässlichkeit des Sauerstoffes für das Reifen nachzuweisen, Früchte in Flaschen brachte, welche mit Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure angefüllt waren.

Dieser Versuch, welcher an sich mit einer an dem Baume befindlichen Frucht schwierig auszuführen ist, musste nach meiner Meinung auf die Samenkapsel oft nachtheilig einwirken und das Phänomen durch die Einhüllung der Frucht in ein fremdes Gas, das unmittelbar auf sie agiren konnte, nur verwickelt machen.

Um die Früchte, bei möglichster Bewahrung ihres normalen Zustandes, dem Einflusse der atmosphärischen Luft zu entziehen, trug ich auf ihrer Oberfläche Lagen von Gummi- und Harzfirniss auf.

Ich machte meine Versuche an Birnen, Pflaumen und Johannisbeeren; sie lieferten als Resultat den Beweis, dass die Entwickelung der Frucht stets in dem Augenblicke, da sie mit Harz verdeckt wird, still steht.

Muss man mit Bérard annehmen, dass bei dem Reifen der Früchte die Erzeugung der Kohlensäure das wesentliche Phänomen ist, und dass die Holzfaser, indem sie Kohlenstoff verliert, sich in Zucker umwandelt?

Ich gestehe es, ich kenne nicht eine einzige Thatsache, welche diese Theorie zu unterstützen im Stande wäre.

Durch das Einschliessen der Früchte in Flaschen oder durch ihre Einhüllung mit Harz hemmte man nothwendiger Weise ihre Transspiration, die nach der Meinung der ausgezeichnetsten Botaniker auf die Circulation der Säfte im Innern einen gewissen Einfluss ausübt.

Der einzige wichtige Schluss, der sich aus den angegebenen Versuchen ziehen lässt, ist der, dass die Respiration und Transspiration der Früchte zwei für ihre Entwickelung unerlässliche Verrichtungen sind.

Um keine auf die Respiration der Früchte bezügliche Frage unberücksichtigt zu lassen, schien mir die Bestimmung der Eigenschaften der Gase, die sich in den Früchten finden, zweckdienlich zu sein; zu dem Ende wendete ich einen Glasballon an, der mit einem Entwickelungsrohr versehen war; Ballon und Rohr waren im Augenblicke, da der Versuch begann, vollständig mit Wasser angefüllt, das durch Kochsalz gesättigt war.

Ich brachte hierauf die einzelnen Theile der Frucht in den Ballon; sobald ich die Flüssigkeit zum Kochen brachte, entwickelte sich unmittelbar das Gas; es war dann leicht, sein Volumen und seine Zusammensetzung zu bestimmen. Derartigen Versuchen unterwarf ich sehr viele Früchte; einige von diesen Analysen will ich hier anführen:

Luft eines reifen Apfels.		Luft eines grünen Apfels.		Luft eines grünen Apfels.	
I. Kohlensäure	56	Kohlensäure	56	Kohlensäure	31
Stickstoff	44	Stickstoff	39	Stickstoff	59
	100	Sauerstoff	5	Sauerstoff	10
			100		100.
II. Kohlensäure	56				
Stickstoff	44				
	100.				

Luft der grünen Quitten.		Luft einer reifen Birne.		Luft einer grünen Birne.	
Kohlensäure	70	Kohlensäure	68	Kohlensäure	68
Stickstoff	26	Stickstoff	30	Stickstoff	27
Sauerstoff	4	Sauerstoff	2	Sauerstoff	5
	100		100		100.

Luft des blauen Weines.		Luft des blauen Weines.		Luft des weissen Weines.	
Kohlensäure	93	Kohlensäure	90	Kohlensäure	95
Stickstoff	7	Stickstoff	10	Stickstoff	5
	100		100		100.

Diese Resultate scheinen die Beobachtungen, welche bisher über das Reifen der Früchte gemacht wurden, zu bestätigen. Man nimmt im Allgemeinen an, dass eine grüne Frucht unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, indem sie die Kohlensäure zersetzt, Sauerstoff ausscheidet; während die reifen Früchte, wie Bérard bewiesen hat, den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure umwandeln. Nun ergiebt sich aber aus meinen Analysen, dass die grünen Früchte mehr Sauerstoff enthalten als die reifen.

Die Gasmenge, welche sich in den angegebenen Versuchen entwickelte, überstieg niemals die Hälfte des Volumens der Frucht.

Da ich beobachtete, wie eine Frucht den Sauerstoff der Luft in einigen Stunden in Kohlensäure umwandelte, so war nichts natürlicher, als dass ich untersuchte, ob diese Umwandlung unter dem Einflusse von einem fermentartigen, in der Frucht vorher enthaltenen Körper geschähe, oder ob sie allein von der Bildung der Samenkapsel abhinge.

Um mich davon zu überzeugen, brachte ich in eine mit atmosphärischer Luft angefüllte Glasglocke eine Birne, welche im Verlauf mehrerer Tage auf Kosten des Sauerstoffes der Luft Kohlensäure gebildet hatte. Ich zerrieb darauf die Samenkapsel, so dass alle Zellen zerstört wurden, und sah, dass von diesem nämlichen Augenblicke an die Kohlensäure-Bildung vollständig aufhörte. Später ging der Zucker der Frucht in Gährung über.

Bekanntlich hat der berühmte Chemiker de Saussure in einem ähnlichen Versuche über die Blätter gefunden, dass diese nur, wenn ihre Organisation nicht zerstört wird, die Kohlensäure zersetzen.

Das Phänomen der Respiration der Früchte ist demnach nicht so einfach, als man denken sollte; man muss nothwendiger Weise annehmen, dass neben den chemischen Reactionen, welche sich in dem Reifen offenbaren, noch andere, welche augenscheinlich von der Organisation der Pflanzen abhängen, thätig sind.

Es lag in meinem Plane, besonders diesen wichtigen Punct auf das Genaueste festzustellen. Ich will mich nicht auf die Versuche stützen, welche ich ausgeführt habe, um in den Früchten einen fermentartigen Bestandtheil zu entdecken, der durch die Einwirkung auf den Zucker, auf das Pektin oder auf die Säuren der Früchte den Sauerstoff in Kohlensäure umwandeln könnte. Bis jetzt waren meine Versuche ohne Erfolg.

Einige Chemiker haben behauptet, dass die in den Früchten enthaltenen Säuren durch die Einwirkung der Vegetation umgewandelt würden, und dass die Aepfelsäure sich in Citronen- oder Weinsteinsäure umbilden könnte.

Diese Ansicht, welche bei weitem nicht alle Chemiker theilen, beruht nach meiner Meinung auf ungenauen Versuchen, in denen man die Aepfel- oder Weinsteinsäure künstlich darzustellen meinte.

Zur Behandlung dieser Frage folgte ich der Entwickelung einer Frucht, deren Säure leicht zu charakterisiren war. Meine Versuche wurden an dem Weine angestellt.

Bei der Untersuchung der Weinbeeren zu verschiedenen Zeiten ihres Reifens fand ich, dass die Weinsteinsäure, welche in so grosser Menge in der reifen Frucht als zweifach - weinsteinsaures Kali auftritt, schon in einer Beere, welche nur 5 Milligrammen wiegt, in einer nachweisbaren Quantität sich vorfindet. Ich glaube somit behaupten zu können, dass die Weinsteinsäure nicht ein Product der Umwandlung einer andern organischen Säure ist, dass sie vielmehr in den kleinsten Weinbeeren sich vorfindet. Pelouze gelangte seinerseits zu den nämlichen Resultaten.

Man weiss, dass in einem gewissen Zeitpuncte an die Stelle des sauren, zusammenziehenden Geschmacks der Früchte eine angenehme Süsse tritt.

Die Zuckerbildung in den Früchten ist von den Chemikern auf verschiedene Weise erklärt worden.

Nach Couverchel's Ansicht bildet sich der Zucker der Früchte durch die Einwirkung der organischen Säuren auf das Gummi, das Dextrin oder Stärkemehl, welche in den Früchten oder deren Blumenstielen enthalten sind.

Man kann gegen diese Theorie einen gewichtigen Einwand vorbringen, denn Biot hat nachgewiesen, dass der Zucker, welcher sich bei der Reaction der Säuren auf das Stärkemehl bildet, auf das polarisirte Licht anders wirkt als der Traubenzucker. Diesem berühmten Physiker zufolge würden also die beiden Zucker nicht identisch sein.

Andere Chemiker haben angenommen, dass die Holzfaser der Früchte sich in Zucker umwandelt. Ich gestehe, mir gelang es nicht, dadurch Zucker zu erhalten, dass ich lange Zeit hindurch die in der Samenkapsel der Früchte enthaltene Holzfaser mit concentrirten Säuren kochen liess.

Man ersieht hieraus, dass diese Frage noch nicht gelöst ist und neuer Versuche bedarf.

Um nachzuweisen, in wiefern die Säuren bei dem Reifen und zu der Zuckerbildung thätig seien, versuchte ich die Säure einer Frucht während der Vegetation mit einer Alkali-Lauge zu sättigen und dann in dem Augenblicke des Reifens zu analysiren.

Ich fand, dass gewisse Früchte während der ersten Periode ihres Wachsthums nur unbedeutende Quantitäten Zucker enthalten, dass aber in einem gewissen Augenblicke, der sich in den äussern allbekannten Veränderungen zeigt, der Zucker sich im Ueber-

schuss zu entwickeln beginnt; so ist es bei den Pflaumen und Apricosen. Ich dachte also, wenn ich in ähnliche Früchte im Augenblicke, da sie zu reifen begännen, Alkali-Laugen brächte, den Einfluss der Säuren auf das Reifen vielleicht nachweisen zu können.

Ich benetzte einen mit grünen Früchten beladenen Pflaumenbaum in dem Augenblicke, da die Zuckerbildung begann, mit einer sehr verdünnten kohlensauren Natron-Lauge; der Baum hielt eine Zeit lang die Einwirkung einer alkalischen Flüssigkeit aus; die Blätter allein änderten ihre Farbe.

Die Pflaumen fielen bald vom Baume; sie hatten das äussere Ansehen der Reife; sie waren wohlriechend und gefärbt; die Zellen der Samenkapsel zeigten sich unter dem Mikroskop wie bei einer normalen Reife weich und durchscheinend; aber den Pflaumen fehlte aller Zuckergeschmack; es lag am Tage, dass die Zuckerbildung gehemmt worden war.

Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich lange, mit grünen Früchten beladene Pflaumen- und Apricosen-Zweige in kohlensaure Natron-Laugen tauchte; das Reifen ging wie in dem ersten Falle von Statten; die Früchte aber blieben völlig unschmackhaft.

In Folge dieses Experimentes werde ich es nicht versuchen, eine Theorie über die Zuckerbildung in den Früchten anzustellen; denn das Verschwinden des Zuckers in dem angegebenen Versuche kann am Ende dem krankhaften Zustande, in den der Baum durch die alkalische Flüssigkeit versetzt wurde, beigemessen werden. Ich begnüge mich, die wichtige Thatsache festzustellen, dass man durch Uebergiessen eines Baumes mit Alkali-Laugen die Zuckerbildung in den Früchten zum Stehen bringt. Dieser Versuch lässt ausserdem die Möglichkeit ahnen, chemische Reactionen auf das Innere der Pflanzen auszuüben, ohne ihre Organisation zu vernichten. Ich hoffe bald nachweisen zu können, dass die Chemie aus derartigen Versuchen einen grossen Vortheil zu ziehen im Stande ist.

Jedermann weiss, dass die Früchte zu einer gewissen Zeit in der Regel den sauern Geschmack verlieren und den des Zuckers annehmen. Wie geht diese Aenderung vor sich? Es ist diess jedenfalls eine der anziehendsten Fragen der Pflanzenphysiologie.

Bérard nimmt an, dass die Säure, welche sich in der grünen Frucht findet, in der zur Reife gelangten bleibt, und dass ihr Ge-

schmack durch den des Zuckers und Gummi's, welche sich in der reifen Frucht bilden, nur verdeckt wird.

Ohne das Verfahren Bérard's bei seiner Analyse untersuchen zu wollen, werde ich nur erwähnen, dass ich eine Thatsache festgestellt habe, welche mit der Theorie dieses Chemikers schwerlich übereinstimmt. Es verlieren nämlich Pflaumen und Apricosen ihre saure Reaction in dem Maasse, als das Reifen vorschreitet, ja sie werden, wenn ihre Reife vollendet ist, für das Lakmuspapier fast neutral.

Ich analysirte gleiche Gewichtstheile der Samenkapseln einer und derselben, bei 100° getrockneten, in den verschiedenen Zeiten des Reifens abgenommenen Frucht, welche nur eine einzige organische Säure enthielt; durch Auswaschen dieser getrockneten Samenkapseln mit kaltem Wasser erhielt ich Auflösungen, welche bei der Behandlung mit essigsaurem Bleioxyd beinahe gleiche Bleisalzmengen niederschlugen.

In der Voraussetzung, dass diese Art der Analyse einige Genauigkeit gestatten konnte, werde ich mich zu sagen hüten, dass die in einer grünen Frucht enthaltene Säure in dem nämlichen Zustande und Verhältnisse, auch wenn die Frucht reif ist, bleibt; denn es ist klar, dass die Reaction des sauren Saftes während des Reifens verschwindet, und dass die Frucht beträchtliche Mengen von Kalk- oder Kalisalzen verliert, oder durch den Blumenstiel aufnimmt, welche unmöglich berechnet werden können.

Auf Grund einiger Analysen von Blumenstielen, welche zur Zeit der Reife ansehnliche Quantitäten von Kalk- und Kalisalzen enthielten, indem ich ferner auf das neutrale Verhalten gewisser reifer Früchte mich stützte, gelangte ich zu der Ansicht, dass in vielen Fällen die Säuren der Früchte durch die Basen, welche von dem Baume stammen, gesättigt sich vorfinden. Die Sättigung der Säuren einer Frucht scheint mir demnach eine für ihre Reife unerlässliche Bedingung zu sein.

Wer weiss es auch nicht, dass eine Frucht, wenn sie vor der gehörigen Zeit vom Baume genommen ist, immer einen sauren, zusammenziehenden Geschmack behält? Einige Chemiker sind der Ansicht, dass die Säuren der Früchte sich in Zucker umwandeln können. Es sei ferne von mir, diese Ansicht geradezu zu verwerfen, aber ich kenne bis jetzt nicht einen einzigen Versuch, der zu ihrer Annahme nöthigte.

Diese Frage führt mich natürlicher Weise auf die Betrachtung der Veränderungen, welche eine Frucht erleidet, wenn man sie, nachdem sie gepflückt ist, eine gewisse Zeit lang bei einer Temperatur von 15° aufbewahrt.

Man bemerkt dann einige chemische Abänderungen, welche in dem analytischen Theile dieser Arbeit angegeben sind. Ich will hier nur von den Umwandlungen, welche die Samenkapsel erfährt, reden.

In der Periode, welche ich mit Couverchel als eine Periode der Zersetzung ansehe, wandelt die Frucht den Sauerstoff der Luft schnell in Kohlensäure um; man braucht die Samenkapsel nur unter dem Mikroskope zu betrachten, um zu finden, dass die Zellen oft verwelkt sind und ihren Zusammenhang verloren haben.

Eine Frucht in diesem Zustande gleicht bis zu einem gewissen Puncte den gefrornen Kartoffeln, in welchen Payen bei seiner Untersuchung fand, dass die Zellen ihren Zusammenhang verloren hatten.

Die Bestandtheile der Luft üben auf diese Periode des Reifens einen grossen Einfluss aus; in der That konnte ich denselben aufhalten, wenn ich die Früchte mit mehreren Firnisslagen bedeckte, und andrerseits beschleunigen, wenn ich der Oberfläche der Früchte leichte Stiche beibrachte; ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man durch einen Druck auf die Samenkapsel einige Zellen zerquetscht und so die Luft in die Frucht eindringen lässt.

Wenn man die Reife der Früchte auf künstlichem Wege beschleunigt, so führt man sie schnell in diese Periode der Zersetzung, welche sich durch eine gelbliche Färbung kund giebt. In diesem Falle fand ich, dass die Früchte Kohlensäure entwickeln; ihr Zucker geht bald in Gährung über und die Zellen der Früchte sind, wenn man sie unter dem Mikroskope betrachtet, in der Regel welk.

Liebig und besonders Chevreul sind der Ansicht, dass die in den Pflanzen enthaltenen organischen Salze sich in kohlensaure umwandeln können.

Ich will hier einige Versuche, welche diese Theorie vollkommen bestätigen, anführen. Da die Bildung der kohlensauren Salze für die Pflanzen- und Thier-Physiologie von Wichtigkeit ist,

so beabsichtigte ich, die Umstände, welche diese Umwandlung herbeiführen können, genau zu bestimmen.

Es folgt aus einer grossen Anzahl von Versuchen, dass alle stickstoffhaltigen Substanzen von thierischem oder pflanzlichem Ursprunge bei ihrer Zersetzung an der Luft unter dem Einflusse einer Temperatur von 25° ihre organischen Salze in kohlensaure umwandeln können.

Daher setzt eine Mischung von Blut und essigsaurem Kalk oder Baryt in einigen Tagen kleine Krystalle von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt ab.

Die stickstoffhaltigen Substanzen organischen Ursprunges können diese Umwandlung mit der nämlichen Leichtigkeit zu Wege bringen.

Wenn man Baumblätter, welche stickstoffhaltige Substanz in einer beträchtlichen Quantität enthalten, dem Einflusse der Feuchtigkeit der Luft aussetzt, so zersetzen sie sich in der That schnell; übergiesst man sie in diesem Augenblicke mit Auflösungen von äpfelsaurem Kalk oder weinsteinsaurem Kali, so wandeln sich diese Salze sofort in kohlensaure um. Diese Umwandlungen geschahen stets in Gegenwart der atmosphärischen Luft.

Der Versuch, den ich anführen will, gestattet eine Feststellung der Kraft, mit welcher sich organische stickstoffhaltige Substanzen zersetzen.

Man weiss, das die Tabaksblätter eine stickstoffhaltige Substanz und äpfelsauren Kalk enthalten.

Wenn man den Tabak der ersten, der sogenannten Massen-Gährung aussetzt, so verändert man die stickstoffhaltige Substanz des Tabaks und macht sie zu Zersetzungen organischer Salze fähig; in dieser Periode ist der äpfelsaure Kalk noch unzersetzt; wäscht man darauf die Blätter aus, so löst man mit einem Male das Kalksalz und die stickstoffhaltige Substanz.

Der Luft ausgesetzt, bleibt diese Flüssigkeit eine Zeit lang klar, bald aber setzen sich schöne Krystalle von kohlensaurem Kalk ab.

Auf dieser wichtigen Reaction beruht die ganze Tabakfabrication; das Blatt wird nur dann erst ammoniakalisch, wenn ein Theil des äpfelsauren Kalkes in kohlensauren umgewandelt ist.

Die Pflanzen können also offenbar, wenn sie eingehen, Stoffe erzeugen, welche kräftig genug sind, um die festesten Körper

in ihre Zersetzung mit hineinzureissen. In der That hat man den äpfelsauren Kalk unter dem alleinigen Einflusse einer stickstoffhaltigen Substanz sich in kohlensauren Kalk verwandeln sehen; eine erhöhte Temperatur würde keine vollständigere Zersetzung bewirkt haben.

Diese Reactionen gehören augenscheinlich in die Reihe der noch unbekannten Kräfte, welche in den Pflanzen so seltsame Veränderungen hervorbringen.

Die Bildung des kohlensauren Kalkes in den erwähnten Versuchen kann dazu dienen, die Gegenwart dieses Salzes in gewissen Theilen der thierischen und pflanzlichen Organisation zu erklären.

Bekanntlich hat Payen in der That nachgewiesen, dass die Concretionen der Blüthenstielchen, welche Meyer in dem Blattgewebe mehrerer Feigenarten fand, in andern Pflanzen vorkämen, und dass diese Bildungen von kohlensaurem Kalk sich immer in Gegenwart einer stickstoffhaltigen Substanz entwickelten.

Kann die Bildung des krystallisirten kohlensauren Kalkes unter dem Einflusse einer stickstoffhaltigen Substanz nicht auch das Vorkommen dieses Salzes in gewissen Theilen der thierischen Organisation, besonders in den Knochen, erklären? Diese Frage wird in einem besondern Aufsatze behandelt werden.

Wenn man sieht, wie in der Vegetation eine Base sich erst mit einer organischen Säure verbindet, um in den Zustand des kohlensauren Salzes zurückzukehren, so begreift man, dass ein Baum lange Zeit in demselben Boden wachsen kann, ohne die unorganischen Bestandtheile, welche zu seinem Wachsthum unerlässlich sind, zu erschöpfen, da ja der Baum, indem er seine Blätter verliert, der Erde einen grossen Theil des ihr entzogenen Kali's und Kalkes in kohlensauren Salzen zurückgiebt.

Diess sind die ersten Resultate meiner Untersuchungen über das Reifen der Früchte. Weit entfernt, diese Arbeit als vollendet zu betrachten, bekenne ich im Gegentheil gern, dass die verschiedenen auf das Reifen der Früchte bezüglichen Fragen neue Versuche erfordern, welche ich in diesem Augenblicke ausführe; ich bin glücklich, hier sagen zu können, dass Decaisne die Güte gehabt hat, sich mit mir zu der Behandlung dieses wichtigen Gegenstandes zu vereinigen.

LXIV.
Untersuchungen in Bezug auf das Reifen der Früchte.

Zuschrift von Couverchel auf Veranlassung des kürzlich eingegangenen Aufsatzes von Frémy. (Im Auszuge.)

(*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Tome XIX.*)

Hr. Frémy behandelt in dem ersten Theile seines Aufsatzes über das Reifen der Früchte einige allgemeine Fragen.

Zuerst hält er mit Hrn. Bérard zum Reifen die Gegenwart der Luft in sofern für unerlässlich, als sie den zur Kohlensäure-Bildung erforderlichen Sauerstoff liefert. Allerdings haben die Früchte im grünen Zustande nach de Saussure dieselbe Einwirkung auf die Luft wie die Blätter; sie ändert sich aber, sobald jene in die Periode des Reifens treten. Dann sind ihre Bestandtheile fertig, sie bedürfen nur der Wärme und Feuchtigkeit, um auf einander zu reagiren, beides liefert ihnen die Luft.

Ferner sagt er, dass das Reifen der zuckerigen Früchte ein Veränderungs-Anfang sei; er stimmt darin mit mir überein; trotzdem nimmt es ihn Wunder, dass die Früchte, welche er gerade in dieser Periode beobachtete, den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure umwandeln. Hat doch Gay-Lussac längst nachgewiesen, dass eine sehr geringe Luftmenge hinreicht, die zuckerigen Säfte zu verändern oder in Gährung zu bringen! Ausserdem ist es ja bekannt, dass die Luft in verschlossenen Obstkammern sich mit Kohlensäure schwängert.

Ich will hier über die verschiedenen Resultate, zu denen meine und Frémy's Versuche geführt haben, einige Bemerkungen machen; ich schweige darüber, dass dieser Chemiker das Verfahren, wodurch er die Früchte dem Einflusse der Luft während der Vegetation entzieht, zuerst angewandt zu haben glaubt. Beiläufig erwähne ich, dass ich auf galvanoplastischem Wege durch Bedekkung der Früchte mit einer ziemlich dicken Kupferlage ihre Veränderung eben so wenig als auf andere Weise verhindern konnte. Ich will auch das Unsichere in der Methode, durch welche Frémy die Eigenschaften der in den Früchten sich findenden Gase bestimmt, nicht herausheben, aber ich will nachweisen, in wiefern

der Versuch, den er meiner Theorie über die Zuckerbildung während des Reifens entgegensetzt, unvollkommen ist und wenig beweist.

Die Entwickelung des Zuckers ist die Vollendung der Reife der zuckerigen Früchte. Daher findet sich in dem Versuche Frémy's kein eigentliches Reifen, noch eine gegenseitige Reaction der Bestandtheile; die Veränderung des Pflaumenbaums und seiner Früchte würde durch jede andere Ursache erzeugt worden sein; denn die Pflaumen sind alsbald vom Baume abgefallen. Niemals löst sich eine Frucht vor ihrer Entwickelung von der Mutterpflanze ohne gewaltsames Schütteln oder sonstige Veränderung. Die Färbung ist kein sicheres Zeichen der Reife; ich habe diese Färbung in den Schnitten, welche ich den Früchten vor ihrer vollständigen Entwickelung beibrachte, entstehen sehen, ohne dass es die Färbung des Reifens war. Der Geruch was jedenfalls auch nicht der angenehme, den die vollkommen reifen Pflaumen haben.

Frémy sagt ferner wohl, dass der Saft nicht zuckerig war, aber er sagt nicht, ob er sauer, ob alkalisch oder neutral war.

Ich habe den Versuch gemacht, die Einwirkung der Säuren auf das Gummi, Gelatin oder Dextrin zu vermindern, ja zu vernichten; ich begoss zu dem Ende einen im Schatten stehenden Weinstock im Uebermaasse. Was war die Folge? Die Trauben wurden wie in einem regnerischen kalten Jahre nicht reif. Auf ähnliche Weise hat Frémy den Baum verändert, indem er einen sauren oder alkalischen Saft mit seinen Organen in Verbindung brachte.

Endlich finde ich in der alkalischen Eigenschaft des Pflaumensaftes einen neuen Beweis dafür, dass die Organe nicht neutrale, ja alle Stoffe, welche sie nicht zu verarbeiten bestimmt sind, zurückstossen.

LXV.

Nachträgliche Bemerkung über die Zusammensetzung des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffes.

Ich habe gezeigt, dass der Harnstoff mit der Salpetersäure und Oxalsäure, ausser den von Regnault angegebenen Verbindungen, noch andere Zusammensetzungen liefern kann (Journ. XXXIV. 249). Es war mit Sicherheit anzunehmen, dass, wenn die wasserhaltigen Verbindungen $NO_5 + C_2H_4N_2O_2 + HO$ und $C_2O_3 + C_2H_4N_2O_2 + HO$ am gewöhnlichsten sich bilden, doch auch die wasserfreien unter gewissen Umständen hervorgebracht werden können. Dass Prout bei seinen Analysen einen Fehler gemacht haben sollte, der sich bis auf 4 Proc. in der Salpetersäure-Bestimmung belief, ist nicht vorauszusetzen. Lehmann hat bei einer Analyse gleichfalls 47 Proc. Salpetersäure gefunden (Journ. XXV. 13); und mir lieferten 0,794 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung 0,808 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 47,25 Proc. Salpetersäure. Diese Verbindung habe ich nicht wieder erhalten können.

Dasselbe gilt von dem oxalsauren Harnstoff. Berzelius fand darin so viel Oxalsäure, dass seine Verbindung wasserfrei gewesen sein muss; ich fand sie wasserhaltig *).

Diese Verbindungen sind von dieser Zusammensetzung nur unter gewissen Umständen zu erhalten, welche ich näher kennen zu lernen mich bemüht habe, jedoch ohne dass es mir im geringsten gelungen wäre.

Da ich erfahren hatte, dass meine Angaben von verschiedenen Seiten geprüft worden waren, ohne Bestätigung zu erhalten, so unternahm ich selbst die Wiederholung meiner Versuche und forderte Erdmann auf, dasselbe zu veranlassen. Es gelang ihm nicht, die von mir analysirten Verbindungen zu erhalten. Ich bereitete den salpetersauren Harnstoff mit concentrirten und verdünnten Lösungen, sowohl des Harnstoffes als der Salpetersäure, in der Wärme und in der Kältemischung; nur einmal bekam ich

*) Einen Druckfehler in der angeführten Notiz, S. 249, Z. 7 v. o., bitte ich zu verbessern, nämlich 0,133 *Grm.* statt 0,173 Grm. zu setzen; und eben so S. 251, Z. 21 v. o. hinter Verbindung das Wort *zuweilen* einzuschalten. Md.

die wasserfreie Verbindung, welche ich oben angegeben habe; sonst fand ich stets die Regnault'sche Zusammensetzung.

1,019 Grm. gaben 0,960 schwefelsaure Baryterde = 43,90 Proc. NO_5.

1,156 Grm., bei 115° getrocknet, gaben 1,085 Grm. schwefelsaure Baryterde oder 43,58 Proc. NO_5.

0,887 Grm. der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0,835 Grm. schwefelsaure Baryterde = 43,71 Proc. NO_5.

1,762 Grm., bis 115° erhitzt, verloren 0,008 Grm. Wasser.

Alle Verbindungen waren aus verschiedenen Bereitungen. Um die Umkrystallisation zu vermeiden, wurde die concentrirte Harnstofflösung in Salpetersäure gegossen, der pulverförmige Niederschlag abfiltrirt, stark ausgepresst und analysirt:

0,807 Grm. gaben 0,770 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 44,30 Proc. NO_5. Der Ueberschuss an Säure war hier sehr unbedeutend und erklärlich.

Eine zweite Bereitung, auf ähnliche Weise ausgeführt, gab von 1,027 Grm. salpetersaurem Harnstoff 0,957 Grm. schwefelsaure Baryterde = 43,26 Proc. NO_5.

Hr. Heintz theilte mir mit, dass er bei seinen Versuchen niemals die saure Verbindung hätte erhalten können. Die Einfachheit der Analyse macht es fast unmöglich, dass ich früher, durch einen Irrthum verleitet, eine andere als die gewöhnliche Zusammensetzung hätte geglaubt gefunden zu haben; wenigstens konnte sich ein Irrthum der Art nicht sechs- bis achtmal wiederholen. — Dass die Verbindung des Harnstoffes mit der Salpetersäure jedoch auch in anderer Beziehung als in den von mir bemerkten einige Unregelmässigkeiten darbieten kann, zeigt eine Untersuchung des Hrn. Dr. Werther, aus dessen Schreiben über diesen Gegenstand Folgendes herausgehoben wird:

„Bei der Darstellung dieser Verbindung habe ich alle möglichen Wege eingeschlagen, auf denen man verschiedene Producte zu erhalten erwarten kann. Ich habe mit Ueberschuss von Salpetersäure gefällt, die krystallisirte Verbindung aus wässrigen und salpetersauren Auflösungen umkrystallisirt, und endlich auch aus einer Lösung mit überschüssigem Harnstoff. Unter allen diesen Umständen habe ich nicht nur nicht jemals mehr als 1 Aeq. Salpetersäure mit dem Harnstoff verbunden erhalten, sondern auch nicht einmal diese vollkommen."

„Die von Marchand gefundenen salpetersauren Verbindungen sind daher sehr merkwürdig, besonders weil sie darzuthun scheinen, dass unsere Vorstellung von der Nothwendigkeit des 1 Aeq. Wassers, welches der Harnstoff als basischer Körper aufnehmen müsse, irrig sind; denn die Verbindung von 3 Aeq. Salpetersäure mit 2 Aeq. Harnstoff enthält nur 1 Aeq. Wasser.“

„Die Analysen, die ich ausgeführt habe, sind ganz auf dieselbe Weise angestellt, wie es Marchand von den seinigen angiebt, nämlich mit kohlensaurem Baryt, und damit ich sicher war, dass die Zersetzung vollständig geschehe, habe ich in der Regel so lange gekocht, bis die Ammoniakentwickelung und das starke Aufbrausen aufhörten. Einen Versuch stellte ich nach Art der eudiometrischen an, um vielleicht aus dem Volumen der Kohlensäure etwas schliessen zu können; der Erfolg war nicht entsprechend, weil bei 145°, die ich erreichte, zugleich eine Zerlegung des Harnstoffes und Bildung von kohlensaurem Ammoniak stattfand. Die Analysen gaben folgende Resultate:

1) 1,327 Grm., durch Fällen mittelst Salpetersäure erhalten, verloren bei 125° 0,055 = 4,15 Proc. Der Rest, 1,272 Grm., gab 1,113 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,56 Proc. Salpetersäure.

2) 0,956 Grm. von dem vorigen Präparat, aus Salpetersäure umkrystallisirt, verloren bei 125° 0,007 = 0,7 Proc.; die 0,949 Grm. gaben 0,853 Grm. schwefelsaure Baryterde = 41,6 Proc. Salpetersäure.

3) 0,675 Grm. von No. 1, aus überschüssigem Harnstoff umkrystallisirt, verloren bei 125° 0,003 = 0,45 Proc. und lieferten 0,581 schwefelsaure Baryterde = 40,0 Proc. Salpetersäure.

4) 0,576 Grm. von No. 1, aus Wasser umkrystallisirt, wurden mit dem 6fachen Gewichte an kohlensaurem Baryt in einer Retorte mit pneumatischem Apparat bei 165° erhitzt, so lange als noch eine Gasentwickelung bemerkbar war; dann der Retorten-Inhalt ausgekocht und auf die gewöhnliche Art behandelt. Ich erhielt 0,385 Grm. schwefelsaure Baryterde = 30,9 Proc. Salpetersäure. Diese Zahl stimmt nun allenfalls mit der Formel $(C_2\ N_2\ H_4\ O_2)_2\ N\ O_5$, denn diese müsste in 100 Theilen 31,1 Theile Salpetersäure enthalten.“

Hr. Werther hat auch eine Anzahl Analysen von dem oxalsauren Harnstoff angestellt, deren Ergebniss er in demselben Schreiben mittheilt. Er konnte die wasserhaltige Verbindung, die ich untersucht habe, nicht erhalten, hingegen fand er einmal in einer lange Zeit stehenden Auflösung von oxalsaurem Harnstoff eine krystallisirte Verbindung, welche aus 2 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Oxalsäure bestand. Später gelang es nicht, diese Verbindung wieder darzustellen. Die Analysen, welche Hr. Werther angestellt hat, sind folgende:

„1) 1,047 Grm. des oxalsauren Harnstoffes, durch Ausfällen von Harnstoff mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt und lufttrocken gemacht, verloren bei 120° 0,006 Grm. = 0,57 Proc. Von der trocknen Verbindung wurden 0,997 Grm. mit Chlorcalcium heiss gefällt, und der Lösung bis zu schwach alkalischer Reaction Ammoniak zugefügt und schnell filtrirt. Der oxalsaure Kalk, geglüht, gab 0,46 Grm. kohlensaure Kalkerde, in schwefelsaure verwandelt, 0,634 Grm., entsprechend 33,7 Proc. Oxalsäure.

2) 0,541 Grm, auf dieselbe Weise dargestellt, verloren bis 125° 0,001 Grm. = 0,18 Proc., gaben 0,252 kohlensaure und 0,342 schwefelsaure Kalkerde = 33,5 Proc. Oxalsäure.

3) Oxalsaurer Harnstoff wurde in Ueberschuss von Harnstoff aufgelöst und nach starker Concentration in Krystallen gewonnen, welche den vorigen sehr ähnlich sahen, aber nicht deutlich zu erkennen waren. Von diesen wurden 0,88 Grm. bei 110° getrocknet. Sie verloren 0,05 Proc.; kohlensaure Kalkerde lieferten sie 0,409 Grm.; schwefelsaure 0,509 Grm. oder 31,4 Proc. Oxalsäure.

4) Gleiche Aequivalente Harnstoff und Oxalsäure wurden gemischt und auskrystallisirt. 1,7535 Grm. der ersten Krystallisation wurden, nachdem sie 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, bei 125° getrocknet. Sie verloren 0,0025 = 0,14 Proc.

Ich bemerke hierbei, dass zwischen 125 und 130° die äusserste Temperatur ist, welcher der oxalsaure Harnstoff ausgesetzt werden darf, denn in der Regel bildet sich bei dieser Temperatur in dem kältern Theil der Trockenröhre schon ein Sublimat, dessen Natur ich nicht weiter bestimmt habe. 1,398 Grm. davon gaben 0,658 kohlensauren Kalk oder 33,9 Proc. Oxalsäure.

Ich habe alsdann von der zweiten und dritten Krystallisation jener Mischung noch die Producte untersucht und fand 33,95 Proc. und 33,8 Proc. Oxalsäure.

5) Bei einer Mischung von 2 Aeq. Oxalsäure mit 1 Aeq. Harnstoff wurden 1,635 Grm. bei 125° getrocknet; sie verloren dabei 0,006 Grm. = 0,4 Proc. 1,284 Grm. davon lieferten 0,600 Grm. kohlensaure Kalkerde = 33,7 Proc. Oxalsäure.

Ich habe in noch andern Versuchen die Quantität des Harnstoffes gesteigert; die Krystallisation der Verbindung geht dann langsam von Statten, sie ist jedoch nicht wesentlich anders zusammengesetzt. Regnault's Formel erfordert 34,28 Proc. Oxalsäure. Meine Versuche zeigen, dass man dieselbe wohl beibehalten darf."

Der Rest der von mir früher analysirten Verbindung, bis 120° erhitzt, gab 14,3 Proc. Verlust, der nur in Wasser bestehen konnte, da ich auch hier die früher angewandte Vorsicht benutzt hatte, in den obern Theil der mit der Luftpumpe verbundenen Trockenröhre ein Stückchen Georginen-Papier zu bringen, welches niemals eine merklich grüne Farbe angenommen hatte.

Die so entwässerte, trübe gewordene Verbindung zeigte, wie früher angeführt, 34,2 Proc. Oxalsäure. Es erhellt hieraus, dass der Harnstoff unter den gewöhnlichen Umständen neutrale Verbindungen mit der Oxalsäure und Salpetersäure bildet, welche ein Aeq. Wasser enthalten, das sie nicht ohne Zersetzung abgeben, dass aber Umstände eintreten können, wo diese Verbindungen wasserfrei sind, ohne ihre Neutralität aufzugeben, also, dass basische und saure Verbindungen des Harnstoffes mit diesen Säuren existiren, deren Bildung von noch nicht näher erforschten Zufällen abhängt.

Md.

LXVI.
Verhalten einiger organischer Basen zu polarisirtem Lichte.

Von

Laurent.

(*Comptes rendus mensuels par* Laurent *et* Gerhardt. *Avril et Mai* 1845.)

Laurent hat mit Hülfe der Instrumente Biot's die beiden von ihm entdeckten Basen, das *Lophin* und das *Amarin*, in dieser Beziehung untersucht.

Man kann diese Basen nicht frei anwenden, weil sie zu wenig in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Laurent musste Lophinhydrochlorat in einer bei 60° gesättigten Lösung anwenden.

Diese beiden Salze brachten keine Ablenkung der Polarisationsebene hervor. Die von Bouchardat untersuchten organischen Basen waren sämmtlich sauerstoffhaltige. Ob die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, den oxydirten allein zukomme, wurde durch Anwendung eines von Barral dargestellten Nicotins, also einer natürlichen Base, und durch Anilin, eine künstliche Base, geprüft.

Die Versuche waren folgende:

Länge der Röhre	0,100 M.
Temperatur	19°.
Dichtigkeit	1,008 bei 19°.

Ablenkung für rothes Licht 93,5° nach Links.

Es ist zu bemerken, dass unter allen bis jetzt beobachteten Substanzen diese das stärkste Ablenkungsvermögen hat.

Das Nicotinhydrochlorat lenkt ebenfalls die Ebene ab, aber nach Rechts.

Das Anilin wurde nun ebenfalls geprüft; es zeigte sich, dass es die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, nicht besass; eben so verhält sich die Phensäure, wovon es stammt.

Dieses ist um so bemerkenswerther, als Anilin und Nicotin fast gleiche Zusammensetzung haben:

$$\text{Anilin} = C_{12}\,H_{14}\,N_2,$$
$$\text{Nicotin} = C_{10}\,H_{14}\,N_2.$$

Wenn nun jene Eigenschaft nur den natürlichen Körpern zukäme, so würde man mithin niemals Nicotin künstlich erzeugen können. Dagegen muss man

1) durch Behandlung des Kohlenwasserstoffes $C_{10} H_{12}$ mit Salpetersäure und dann mit Schwefelwasserstoff Nicotin erhalten; eben so
2) durch Behandlung des Oxyds $C_{10} H_{12} O_2$ der vorigen Verbindung;
3) müsste Phenaminsäure $C_{12} H_{10} Ad + O_4$ durch Destillation mit Kalk Nicotin geben.

Die Chemiker, welche von diesem Gesichtspuncte aus eine Untersuchung unternehmen wollten, könnten eine Reihe neuer Körper entdecken und so durch die That beweisen, dass, so wie es bis jetzt scheint, die künstlich dargestellten Stoffe die Polarisationsebene nicht drehen.

LXVII.

Umwandlung von Senföl in Knoblauchöl.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Comptes rendus mensuels p.* Laurent *et Ch.* Gerhardt. *Févr.* 1845.)

Bei der Betrachtung der Arbeiten von Wertheim über das Knoblauchöl und der von Will über das Senföl stellte ich mir die Frage, ob es nicht möglich sei, das eine in das andere umzuwandeln.

Das Knoblauchöl unterscheidet sich nur von dem Senföl durch die Elemente von Cyan und Schwefel. Man hat:

$$C_8 H_{10} N_2 S_2 = C_6 H_{10} S + C_2 N_2 + S.$$

Ich glaubte, dass man, wenn man Kalium auf das Senföl einwirken liesse, einen Theil Cyan und Schwefel hinwegnehmen und so das Knoblauchöl abscheiden könne. Diese Idee habe ich bestätigt gefunden. Wirft man einige Stücke Kalium auf Senföl, welches man vorher über Chlorcalcium getrocknet und dann von Neuem rectificirt hat, so wird es sogleich angegriffen; man kann es, um die Reaction zu erleichtern, schwach in einer Retorte er-

wärmen. Indessen muss dieses sehr vorsichtig geschehen; denn wenn man die Temperatur zu hoch steigert, so kann das Oel Feuer fangen, was mir einige Male vorkam.

Arbeitet man mit Vorsicht, so färbt sich die Masse nicht sehr; es entwickelt sich ein Gas, es setzt sich ein weisses Salz ab und es destillirt Knoblauchöl.

Es ist dieses ein netter Versuch für Vorlesungen; der Unterschied der beiden Oele im Geruch ist sehr ausgesprochen; der Geruch allein entscheidet, dass die Reaction so erfolgt ist, wie ich sie angedeutet habe.

Indessen habe ich dieses auch auf chemischem Wege entschieden. Ich sammelte das Destillat. Es war farblos, besass in hohem Grade den charakteristischen Geruch vom Knoblauch und hatte alle die von Wertheim angegebenen Eigenschaften.

Mit salpetersaurer Silberlösung geschüttelt, gab es schwarzes Schwefelsilber. Mit Quecksilberchlorid (um mehr vom Oele zu lösen, erwärmt) geschüttelt, gab es einen weissen Niederschlag, mit Chlorplatin einen gelben Niederschlag.

Endlich gab mir eine Analyse mit Kupferoxyd dieselben Verhältnisse von Kohle und Wasserstoff, welche Wertheim aus dem wirklichen Knoblauchöl, welches nicht über Kalium rectificirt war, erhielt.

0,217 über Chlorcalcium getrocknetes und zweimal über Kalium destillirtes Senföl gaben:

0,468 Kohlensäure und
0,164 Wasser.

Dieses beträgt in Procenten:

	In meinem Producte.	Knoblauchöl nach Wertheim.	Senföl.
Kohlenstoff	58,8	59,1	48,5
Wasserstoff	8,4	8,2	5,1.

Ich besass nicht mehr Material, um die Analyse wiederholen zu können.

Das Salz, welches sich bei der Dartellung absetzt, ist Schwefelcyankalium. Es löst sich leicht in Wasser und giebt mit Eisenoxydsalzen die bekannte rothe Färbung. Es fällt ebenfalls ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul weiss. Schwefel- oder Cyanverbindungen konnte ich hierin nicht entdecken.

Dagegen fand ich bei einer zweiten Destillation des künstlichen Knoblauchöls über Kalium viel Schwefel *). Diese Reaction halte ich für secundär. Ausserdem hätte ich, um dieselbe gehörig deuten zu können, das entwickelte Gas untersuchen sollen, was ich in Ermangelung der Substanz nicht konnte. Dennoch scheinen mir diese Resultate genügend, um zu zeigen, dass sich das Senföl, mit Kalium behandelt, wesentlich in Knoblauchöl umwandelt. Auf das Uebrige werde ich in der Folge weiter zurückkommen.

LXVIII.
Ueber die Bezoarsäure.

Hr. Prof. Wöhler legte der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen am 24. Jun. eine Abhandlung vor, enthaltend die Resultate einer Untersuchung, welche derselbe gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Merklein über die Bezoarsäure, oder die Substanz der orientalischen Bezoare, angestellt hat. Wir geben in dem Folgenden einen gedrängten Auszug daraus, welcher den „Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen No. 1“ entnommen ist.

Die thierischen Concretionen, die unter dem Namen Bezoare bekannt sind und in früherer Zeit als Medicamente in Ansehen standen, können hinsichtlich ihrer chemischen Natur im Allge-

---

*) Derjenige Körper, welchen Wertheim *Schwefelallyl* nennt, ist das wiederholt über Kalium rectificirte Knoblauchöl. Ich glaube, dass dieses ein Zersetzungsproduct ist; es enthält ungefähr 4 Proc. Kohle und 0,5 Proc. Wasserstoff mehr als das Oel, so wie man es aus dem Knoblauch erhält. Die Umwandlung des Senföls in Knoblauchöl lässt mich glauben, dass das natürliche Knoblauchöl $C_7 H_9 NS$ sei; diese Formel erfordert: 60,43 Kohle und 6,48 Wasserstoff. Demnach würde die Reaction in Folgendem bestehen:

$$C_8 H_{10} N_2 S_2 + K = H + CKNS + C_7 H_9 NS.$$

Aber eine Reaction der Art würde voraussetzen, dass Wertheim sowohl als ich ein noch nicht völlig trocknes Oel angewandt hätten. Thatsache ist, dass das von Neuem über Kalium rectificirte Knoblauchöl eine Schwefelverbindung giebt, und dass Wertheim bei der Darstellung des Schwefelallyls auch viel Schwefel erhielt. Kohle und Wasserstoff müssten durch diese Reaction zunehmen.

meinen in dreierlei Arten eingetheilt werden: 1) in Bezoare aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, 2) in Bezoare aus Lithofellinsäure, und 3) in Bezoare aus Bezoarsäure.

Wie alle ähnlichen Materien, die sich als abnorme oder krankhafte Producte im lebenden Thierkörper bilden oder absetzen, schien den Verf. diese Substanz, die die Masse der wahren orientalischen Bezoare ausmacht, schon in physiologischer Beziehung Aufmerksamkeit zu verdienen. Schon seit längerer Zeit damit beschäftigt, war es ihnen bereits gelungen, sie in reiner krystallinischer Form darzustellen und ihre Eigenschaften als Säure zu erkennen, als Hr. Lipowitz einige Versuche darüber publicirte*), die ihn zu demselben Resultat geführt hatten, die aber die Verf. um so weniger von einer weiteren Untersuchung abhielten, als Hr. Lipowitz, aus Mangel an Material, keinen Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Substanz geben konnte.

Die Bezoare, welche daraus bestehen, haben eine dunkel olivengrüne, zuweilen auch bräunliche oder etwas marmorirte Farbe und eine meist ei- oder nierenförmige Gestalt; ihre Oberfläche ist meist glatt, wie polirt, sie sind spröde und zeigen im Innern eine geschichtete, concentrisch schalige Structur, mehrentheils mit etwas ungleich gefärbten, matten Ablösungsflächen. Auf dem Querbruch zeigen die Stücke ein undeutlich krystallinisches, mehr splittriges Gefüge. Im Innern enthielten alle von den Verf. untersuchten Bezoare eine fremde Substauz, die häufig lose darin lag und offenbar als Ansatzkern gedient hatte. In einigen Fällen bestand sie aus zerkauter Rinde, in einem war sie die Frucht von einer Leguminose. Diese Bezoare haben einen schwachen, angenehmen, moschus- oder ambraähnlichen Geruch, der sich besonders bei der Auflösung in Kali zeigt. Ihre Grösse variirt zwischen der einer Bohne und eines kleinen Hühnereies.

Die Bezoare aus Bezoarsäure haben einige Aehnlichkeit mit denen aus Lithofellinsäure; beide unterscheiden sich aber leicht dadurch von einander, dass ein Stückchen Lithofellinsäure-Concretion beim Erhitzen leicht schmilzt, Bezoarsäure aber nicht schmelzbar ist, sondern sich verkohlt und sich dabei mit feinen, glänzenden, gelben Krystallen belegt.

---

*) Simon's Beiträge zur physiol. und pathol. Chemie. I. S. 464.

Die Methode, deren sich die Verf. zur Darstellung der reinen Bezoarsäure bedienten, besteht im Wesentlichen darin, dass sie die zerriebene Bezoarmasse, ohne Luftzutritt, in einer mässig starken Kalilösung auflösten und in die tief safrangelbe Auflösung gewaschenes Kohlensäuregas leiteten, wodurch die Bezoarsäure in Gestalt von sehr schwer löslichem, neutralem Kalisalz gefällt wurde. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salz wurde die Bezoarsäure durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure abgeschieden.

Die reine Bezoarsäure ist ein blassgelbes, leichtes Pulver. Bei starker Vergrösserung erkennt man, dass sie aus glänzenden, durchsichtigen Prismen besteht. In nicht ganz reinem Zustande ist sie mehr oder weniger grünlich-braun gefärbt. Sie ist geschmacklos, wiewohl sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist. In höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen, indem sich ein Theil in Dampfform verflüchtigt und sich, ähnlich wie beim Indigo, in Gestalt feiner, schwefelgelber Krystallnadeln auf die verkohlte Masse absetzt. In Aether ist sie unlöslich. Alkohol löst sie mit blassgelber Farbe auf, jedoch nur in kleiner Menge; die Lösung reagirt schwach sauer. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird die Bezoarsäure, indem sie Wasser verliert, citronengelb und löst sich beim gelinden Erwärmen vollständig und mit gelber Farbe auf. Durch Wasser wird sie daraus wieder unverändert gefällt. Lässt man diese Lösuug an der Luft Wasser anziehen, so scheidet sich die Bezoarsäure allmählig in langen, feinen, fast farblosen Prismen unverändert wieder ab.

Die krystallinische Bezoare enthält 2 Atome oder 10,64 Proc. Wasser, welches schon bei 100° entweicht und welches sie, wenn sie nicht über 120° erhitzt war, allmählig wieder aus der Luft aufnimmt.

Drei Elementar-Analysen gaben für die bei 200° getrocknete Bezoarsäure folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet nach $C_{14}H_3O_8$.
C =	55,67	55,34	55,65	55,67
H =	2,16	2,11	2,13	1,98
O =	42,17	42,55	42,22	42,35.

Zwei Analysen des Kalisalzes gaben:

	I.	II.	Berechnet nach $\dot{K} + C_{14}\bar{H}_2 O_7$.
$\dot{K}$ =	24,32	24,63	24,93
C =	43,99	44,56	44,44
H =	1,39	1,27	1,05
O =	30,30	29,54	29,58.

Hieraus geht hervor, dass die bei 200° getrocknete Bezoarsäure 1 Atom basisches Wasser enthält, welches im Kalisalz durch 1 Atom Kali vertreten wird. Das Aequivalent der wasserfreien Säure ist also = $C_{14} \bar{H}_2 O_7$ oder 1776,64, und die krystallisirte Säure = $(\dot{\bar{H}} + C_{14} \bar{H}_2 O_7) + 2 \dot{\bar{H}}$.

Aus dieser Zusammensetzung und den oben angegebenen Eigenschaften der Bezoarsäure folgt ferner der merkwürdige Umstand, dass diese Substanz, wie bereits von Th. Taylor vermuthet wurde *), in der That nichts Anderes ist als *Ellagsäure* oder die Säure, die zuerst von Chevreul aus den Galläpfeln dargestellt und von Braconnot näher untersucht worden ist. Um nicht den geringsten Zweifel hierüber zu lassen, haben die Verf. Ellagsäure aus Galläpfeln selbst dargestellt und ihre Eigenschaften mit denen der Bezoarsäure verglichen; sie zeigten sich vollkommen identisch. Pelouze, der die Ellagsäure zuerst analysirte, gab für ihre Zusammensetzung die Formel $C_7 \bar{H}_2 O_4$, die sich um $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff mehr von der der Verf. unterscheidet. Da diese bei ihren Analysen stets mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als Pelouze bekamen, so halten sie die von ihnen gegebene Formel für den richtigeren Ausdruck der Zusammensetzung.

Die Verf. sind der Ansicht, dass es am natürlichsten und angemessensten sei, für diese Substanz den Namen Bezoarsäure beizubehalten, um so mehr, als das Wort Ellagsäure durch Umkehrung des französischen und nicht des deutschen Namens für Galläpfel gebildet und im Deutschen nicht wohllautend ist.

Die Bezoarsäure bildet Salze von verschiedenen Sättigungsstufen und selbst mit den Alkalien solche, die mehr als 1 Atom Basis enthalten. Ein Silbersalz war nicht hervorzubringen, da

---

*) *The Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag.* 1844. *May.* p. 354.

die Säure durch das Silberoxyd zersetzt wird. Die Verf. haben folgende Salze untersucht:

Kalisalz. Die Säure löst sich mit einer sehr intensiven gelben Farbe in kaustischem Kali auf. Durch Sättigung dieser Auflösung mit Kohlensäuregas wird dasjenige Kalisalz gefällt, worin die Verf. 1 Atom Kali mit 1 Atom Bezoarsäure verbunden annehmen. Nach dem Trocknen bildet es eine sehr lockere und leichte, gleichsam papierartige Masse, die unter dem Mikroskop als eine Verwebung von langen, durchsichtigen, oft fächerförmig vereinigten Prismen erscheint. In ganz unverändertem Zustand hat es eine blassgelbe Farbe, meist aber erhält man es blass grünlich-grau oder grünlich-gelb. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, bedeutend mehr und mit grünlicher Farbe in heissem, woraus es sich erst lange nach dem Erkalten in krystallinischen Flocken absetzt. Beim Glühen zersetzt es sich und verglimmt, ohne riechende Producte zu liefern.

Ein zweites, in Wasser mit tiefgelber Farbe sehr leicht lösliches, aber sehr rasch sich veränderndes Kalisalz entsteht, wenn man Bezoarsäure oder das neutrale Salz mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol übergiesst. Es bildet ein tief citronengelbes Pulver, welches aus mikroskopischen gelben, durchsichtigen Prismen besteht. An der Luft wird es sogleich schwarzgrün, und nach einiger Zeit findet man es im Wesentlichen in neutrales Salz und kohlensaures Kali verwandelt. Seine Zusammensetzung ist $= 3\dot{K} + 2C_{14}\text{Ħ}_2O_7$.

Natronsalz. Natron bildet mit der Säure zwei den Kalisalzen entsprechende, sehr ähnliche Salze. Das neutrale ist ein hochgelbes krystallinisches Pulver. Das basische krystallisirt in concentrisch feinstrahligen Massen von citronengelber Farbe; es ist leicht löslich und so veränderlich wie das Kalisalz.

Ammoniaksalz. Die Bezoarsäure ist nicht in Ammoniak löslich, sie nimmt aber darin Ammoniak auf. Das neutrale Salz erhält man in Gestalt eines hell olivengrünen Niederschlags beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit Salmiaklösung. Dasselbe Salz entsteht, wenn man die krystallisirte, nicht entwässerte Säure einem Strom von Ammoniakgas aussetzt. Dagegen bildet sich ein saures Salz, wenn über entwässerte Bezoarsäure ein Strom von trocknem Ammoniakgas geleitet wird, wobei sie unter starker Wärmeentwickelung lebhaft grüngelb wird.

Barytsalz. Bezoarsäure, mit Barytwasser übergossen, färbt sich sogleich tief citronengelb, ohne sich aufzulösen. Das so gebildete Salz, $= 3\dot{B}a + 2C_{14}H_2O_7$, ist selbst in heissem Wasser unlöslich. An der Luft wird es dunkel braungrün und zieht Kohlensäure an.

Glaukomelansäure.

Mit diesem Namen bezeichnen die Verf., in Bezug auf die blauschwarze Farbe des Kalisalzes, eine Säure, die durch Einwirkung der Luft auf die basischen bezoarsauren Alkalien entsteht. Sie bedauern es, über die Entstehungsweise und Zusammensetzung dieses ganz merkwürdigen Products nicht vollständigere Angaben mittheilen zu können; die Seltenheit des Materials setzte der weitern Untersuchung eine Grenze.

Löst man Bezoarsäure in einer mässig starken Kalilauge auf und bringt die tief gelbe Lösung mit der Luft in Berührung, so nimmt sie sogleich eine tief rothgelbe, oft fast blutrothe Farbe an, die aber nach kurzer Zeit wieder heller wird, während man auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Bildung feiner schwarzer Krystalle bemerkt, die sich allmählig vermehren und zu Boden sinken, deren Menge aber nur stets sehr klein bleibt. Diese Substanz ist das glaukomelansaure Kali. Man filtrirt es ab, wäscht es einige Male zuerst mit verdünnter Kalilösung, dann mit Wasser ab.

Das glaukomelansaure Kali bildet ein schwarzes, glänzendes Krystallpulver mit einem Stich in's Blaue. Bei 200facher Vergrösserung sieht man, dass es aus dünnen, breiten Prismen besteht und dass diese mit einer schwärzlich-blauen Farbe durchscheinend sind. In kaltem Wasser ist es wenig löslich mit einer schwärzlichen Purpurfarbe. In heissem Wasser ist es in Menge löslich, aber unter gänzlicher Zersetzung, so dass die Lösung beim Erkalten nicht wieder schwarzes Salz, sondern bezoarsaures Kali absetzt. Von heisser concentrirter Kalilauge wird das schwarze Salz mit tief smaragdgrüner Farbe aufgelöst, die aber an der Luft rasch in eine tief gelbe übergeht. Beim Erhitzen giebt es Wasser und verkohlt dann, ohne im mindesten empyreumatische Producte zu bilden. Wird es mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich reine, blassgelbe Bezoarsäure ab. Durch den Dampf von salpetriger Säure wird es schön purpurroth, eine Reaction, welche auch die Bezoarsäure zeigt.

Das schwarze Salz enthält 4 Atome oder 17,53 Proc. Krystallwasser, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum zu entweichen beginnt.

Zwei Analysen gaben für dieses Salz folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet nach $\dot{K} + C_{12}H_2O_6$.
$\dot{K}$ =	26,83	28,68	27,88
C =	41,72	40,90	42,59
H =	1,29	0,98	1,18
O =	30,16	29,38	28,53.

Die Verf. lassen es dahingestellt sein, ob die Formel $\dot{K} + C_{12}H_2O_6$ der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Kalisalzes ist. Jedenfalls sehe man hieraus, dass bei seiner Bildung aus der Bezoarsäure eine gewisse Menge Kohlenstoff durch den Einfluss von Sauerstoff der Luft weggenommen wird; aber in welcher Form, ob als Kohlensäure, als Oxalsäure, oder in Form einer sich neu bildenden zweiten organischen Säure, war bis jetzt nicht möglich auszumitteln. Eben so wenig Aufschluss konnten sie über die Frage erlangen, auf welche Weise die Glaukomelansäure, wenn man ihr Kalisalz mit Wasser erhitzt oder durch Salzsäure zersetzt, wieder in Bezoarsäure verwandelt wird, wobei nothwendig noch ein anderes Product gebildet werden muss.

Uebrigens gelingt es nicht immer, dieses schwarze Kalisalz hervorzubringen; bei den Versuchen, es in grösserer Menge darzustellen, wurden grosse Mengen Bezoarsäure vergebens geopfert. Die Bildung hängt vorzüglich von dem richtig getroffenen Concentrationsgrad der Kalilösung ab, die weder zu stark noch zu schwach sein darf. In beiden Fällen erhält man es nicht, und die Bezoarsäure verschwindet dennoch so vollständig, dass die braun gewordene Lösung nachher weder durch Kohlensäure noch durch Salzsäure gefällt wird. Es bleibt noch zu ermitteln übrig, in welche andere Producte hierbei die Bezoarsäure verwandelt wird. Wir übergehen hier die in dieser Hinsicht von den Verf. angestellten Versuche, so wie auch die misslungenen Versuche, um durch andere oxydirende Einflüsse das schwarze Kalisalz hervorzubringen.

Eine nicht unwichtige Aufgabe bleibe es noch, sagen die Verf., näher den Zusammenhang zu erforschen, in dem offenbar die Bezoarsäure zur Gallussäure und folglich auch zur Gerbsäure steht. Diesen Zusammenhang kann man schon aus ihrem Vorkommen in den Galläpfeln oder aus ihrer Entstehung daraus vermuthen. Er ist aber besonders durch die Beziehung in der Zusammensetzung zwischen Gallussäure und Bezoarsäure und durch das ähnliche, näher zu ermittelnde Verhalten beider Säuren unter oxydirenden Einflüssen in die Augen fallend. 2 Atome der bei 120° getrockneten Gallussäure sind $= \dot{H}_4 + C_{14}H_2O_6$, und 1 Atom Bezoarsäure ist $= \dot{H} + C_{14}H_2O_7$. Die Verwandlung der Gallussäure in Bezoarsäure wäre also leicht erklärbar. Die Auflösung der Gallussäure in überschüssigem Kali zeigt unter dem Einfluss der Luft denselben oder wenigstens einen höchst ähnlichen Farbenwechsel in Blutroth, wie die Auflösung der Bezoarsäure.

Am meisten Aufmerksamkeit in dieser Hinsicht verdient der Umstand, dass reine Bezoarsäure, mit einer Lösung von Eisenchlorid übergossen und erwärmt, sogleich tief graugrün wird und zuletzt damit eine undurchsichtige, schwarzblaue Flüssigkeit wie Tinte bildet. Mit schwefliger Säure gelatinirt sie bald, wird aber wieder flüssig und entfärbt sich unter Abscheidung von gelblicher, sehr krystallinischer Bezoarsäure. Erwärmt man Bezoarsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid in Alkohol, so verwandelt sie sich in eine sehr aufgequollene Masse, fast von derselben tiefblauen Farbe wie Berlinerblau. Nach dem Trocknen ist sie schwarz und in Wasser unlöslich; Salzsäure scheidet Bezoarsäure daraus ab. In Betracht dieser deutlichen Beziehungen zwischen Bezoarsäure und Gallussäure halten es die Verf. auch für sehr wahrscheinlich, dass die Thiere, bei denen man diese Art von Bezoaren findet, sich von gerbsäurehaltigen Pflanzen nähren, deren Gerbsäure bei der Verdauung in Bezoarsäure verwandelt, aber als solche dann nicht weiter verdaut wird und die Bezoare bildet.

LXIX.

Ueber die Chlorätherarten.

Von

Malaguti.

Auszug aus einem Briefe an Gerhardt.

(*Comptes rendus mensuels par Laurent et Gerhardt. Avril et Mai 1845.*)

Der kohlensaure Chloräther, $CO_2, C_4Cl_{10}O$, wird durch Weingeist grossentheils zersetzt; er verwandelt sich in ein Oel, welches ein Gemenge von Chloressigsäure-Aether und dem eigentlichen Kohlensäure-Aether ist und welches noch unzersetzten kohlensauren Chloräther in Auflösung behält. Man sieht zugleich, dass der Weingeist dabei Salzsäure enthalten muss.

$$CO_2, C_4Cl_{10}O + 2\,C_4H_{12}O_2 =$$

Kohlensaurer Chloräther. Weingeist.

$$CO_2, C_4H_{10}O + C_4Cl_6O_3, C_4H_{10}O + 2H_2Cl_2.$$

Kohlensaurer Aether. Chloressigsaurer Aether.

Kaustisches Kali, sowohl in verdünnter als concentrirter Lösung, zersetzt den kohlensauren Chloräther neben Bildung von Chlorkalium und liefert kohlensaures und ameisensaures Kali. Durch die genaueste Prüfung konnte dabei weder Chloressigsäure noch Chloroform nachgewiesen werden.

$$(CO_2, C_4Cl_{10}O) + 9\,(KO) + (H_2O) = 3\,(CO_2, KO) + 5\,(KCl_2) + (C_2H_2O_3, KO).$$

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf diesen Aether entstehen complexe Verbindungen. Die Hauptproducte sind: 1) eine Amidverbindung, welche Malaguti *Chlocarbethamid* nennt, 2) Salmiak, 3) ein Ammoniaksalz; ferner andere secundäre Verbindungen in geringerer Menge, unter welchen sich Paracyan befindet. Wasserbildung findet dabei nicht statt.

Das Chlocarbethamid ist ein schmelzbarer, flüchtiger Körper in blättriger Form; er besitzt einen sehr süssen Geschmack, ist in Weingeist und Aether in allen Verhältnissen löslich, viel weniger in Wasser.

Mit den Hydraten der Alkalien zusammengerieben, entwickelt es kein Ammoniak, sehr viel dagegen beim Kochen mit einer

Lauge derselben. Mehrere Analysen gaben als Mittel die folgende Formel:

$$C_{10}\,Cl_{14}\,H_{12}\,N_6\,O_3.$$

Diese Substanz verwandelt sich durch längere Einwirkung von flüssigem Ammoniak in ein Ammoniaksalz, dessen Ammoniak nicht den ganzen darin enthaltenen Stickstoff repräsentirt, und seine aus mehreren Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen mittelst Platinchlorid abgeleitete Formel ist wahrscheinlich folgende:

$$C_{10}\,Cl_{14}\,N_2\,H_4\,O_5,\ 2\,N_2H_8O,\ 2\,H_2O, \text{ oder vielleicht:}$$
$$C_{10}\,Cl_{14}\,N_2\,H_4\,O_7\,H_4,\ 2\,N_2\,H_8\,O.$$

Dieses Salz muss demnach *chlocarbethamidsaures Ammoniak* und die darin enthaltene Säure *Chlocarbethamidsäure* genannt werden.

Das Salz hat einen unerträglich bittern Geschmack; es krystallisirt in fettig anzufühlenden Flittern; diese sind vollkommen weiss, in Weingeist, Aether und Wasser löslich. Die Analysen wurden mit einem im leeren Raume getrockneten Salze angestellt. Nach allen Versuchen scheint es, dass die Chlocarbethamidsäure nicht im isolirten Zustande existiren könne.

Das Chlocarbethamid entsteht mithin durch die gleichzeitige Einwirkung des Chlors und des Sauerstoffes auf das Ammoniak, wie dieses durch die Bildung von Salmiak und einem Ammoniaksalze sich zeigt. Auch bestätigt sich diese Meinung noch durch folgendes Verhalten: Wenn man eine bestimmte Quantität Chlocarbethamid, in absolutem Weingeist aufgelöst, der Einwirkung von salzsaurem Gase aussetzt, so wird die Amidverbindung zersetzt und man findet nun den ganzen Stickstoff als Ammoniak in der Flüssigkeit. Daher verwandelt auch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Salzsäure allen Stickstoff in Ammoniak, während Wasser allein nur die zwei Drittel desselben in Ammoniak verwandelt.

Wenn man unter dem allgemeinen Namen der Chloramide diejenigen Amide versteht, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Ammoniak entstehen, und unter Oxyamiden diejenigen, welche durch Einwirkung von Sauerstoff, und endlich unter Chloroxyamiden diejenigen, welche durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Chlor auf Ammoniak entstehen, so würde der

kohlensaure Chloräther bei Behandlung mit Ammoniak eine Verbindung der letzteren Art liefern.

Das Ammoniaksalz, welches sich neben oben genanntem Amide zeigte und dessen Bildung zugleich das Nichterscheinen von Wasser erklärlich macht, konnte nicht analysirt werden, weil es nicht vom Chloroxyamid, mit welchem es gemengt war, getrennt werden konnte, indem die Löslichkeiten dieser beiden Körper in verschiedenen Lösungsmitteln nicht wesentlich differiren.

Flüssiges Ammoniak wirkt eben so als gasförmiges auf den kohlensauren Chloräther. Es entsteht Salmiak, Chlocarbethamid, ein Ammoniaksalz, dessen Reinigung noch schwieriger ist als die der obigen, weil es ausser mit Chlocarbethamid noch mit chlocarbethamidsaurem Ammoniak vermischt ist. Es bildet sich ferner eine gelbe Masse, vom Geruch der bittern Mandeln, welche vielleicht in dieser Reihe der Erscheinungen die Stelle des Paracyans bei der Reihe durch gasförmiges Ammoniak vertritt.

Verschiedene Gründe, welche die seit seiner früheren Arbeit über die Aether gemachten Erfahrungen herbeiführten, veranlassten Malaguti zur Wiederaufnahme seiner Untersuchung über den Chloroxaläther. Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Lässt man Chloroxaläther mit Kalilauge in einer Retorte sieden, so erhält man in der Vorlage viel Chloroform; in dem Rückstande bleibt Chlorkalium, ameisensaures und chloressigsaures Kali. Der Verfasser hat nun bei seiner früheren Arbeit dieses Gemenge der beiden letzteren Salze analysirt, was jener Zeit, wo die Chloressigsäure noch nicht entdeckt war, nicht zu vermuthen war.

Er hat ferner bestätigt, dass durch Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroxaläther sich Chloroxamethan bildet, aber es entsteht auch zu gleicher Zeit ein Ammoniaksalz, welches das Nichtauftreten von Wasser hierbei erklärt. Eine neue Analyse des Chloroxamethans stimmte mit seinen früheren, aber er überzeugte sich durch Anwendung eines vollkommen reinen Präparates, welches zu Winkelmessungen gedient hatte, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Alkali keine Oxalsäure gebildet werde. Das Chloroxamethan ist ein Chloroxyamid, welches nur in der Elementarzusammensetzung mit dem Oxamethan Aehnlichkeit hat; es enthält keine Oxalsäure und kann sie auch nicht reproduciren.

Dieser Körper aber verwandelt sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak in ein Ammoniaksalz, welches in Bezug auf seine Zusammensetzung nicht chloroxalweinsaures Ammoniak, sondern vielmehr ein Salz eigenthümlicher Art ist und nur seiner Elementarzusammensetzung nach damit übereinstimmt; denn bei wiederholter Bemühung konnte keine Oxalsäure daraus erhalten werden. Malaguti nennt daher das bisherige Chloroxamethan von jetzt an *Chloroxalèthamid*, und das vermeintliche chloroxalweinsaure Ammoniak: *Ammoniak-Chloroxalèthamat.*

Auch folgende Bemerkung spricht dafür, dass das Chloroxamethan nicht dem Oxamethan analog ist, denn wenn es dieses wäre, so könnte es als Chloroxamidäther betrachtet werden. Aber das Chloroxamethan hat nichts mit den Chlorätherarten gemein, deren Kennzeichen ihre moleculäre Unbeständigkeit ist.

Malaguti ist nun in Bezug auf die ölartige Flüssigkeit, welche man bei Einwirkung von Weingeist auf den Chloroxaläther erhält, der Ansicht Gerhardt's; jedenfalls ist klar, dass es nicht wasserfreie Chloroxalweinsäure ist.

Der Chloroxaläther erinnert zwar durch sein Verhalten zu Kali in mancher Beziehung an den Oxaläther, aber er ist doch durch sein Verhalten zu Weingeist und Ammoniak sehr davon verschieden.

Indem Malaguti seine frühere Arbeit hierdurch berichtigt, bringt er zugleich die folgenden Aetherarten, den Chloroxaläther und den Chlorkohlensäureäther, einander näher, um vielleicht alle diese chlorhaltigen Körper unter einen Gesichtspunct zusammenzufassen.

Der Schluss des Briefes verspricht nächstens eine Arbeit über Chlorbernsteinsäure-Aether und enthält die Ankündigung einer schönen Amidverbindung, welche durch Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Ammoniak auf Chloressigsäure-Aether, nach Dumas, entsteht.

LXX.
Ueber Camphoramsäure, Camphoramid und die Amidsäuren.

Von

Laurent.

(Auszug.)

(*Comptes rendus mensuels par* Laurent *et* Gerhardt. *Avril et Mai* 1845.)

Camphoramsaures Ammoniak.

Die folgende Untersuchung bestätigt Malaguti's Resultate der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Camphorsäure, so weit derselbe diese untersuchte. Nach Laurent verbindet sich die wasserfreie Camphorsäure nicht direct mit Ammoniakgas. Um diese Körper auf einander einwirken zu lassen, wurde wasserfreie Camphorsäure in absolutem siedendem Weingeist bis zur Sättigung aufgelöst, oder es wurde noch ein Ueberschuss der Säure hinzugefügt und nun in die noch siedende Lösung ein Strom Ammoniakgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit allmählig erkaltet war. Nach vier und zwanzigstündigem Hinstellen an einen kühlen Ort hatte sich ein Salz in wohlgebildeten Krystallen ausgeschieden, und aus der abgegossenen Flüssigkeit wurde durch vorsichtiges Abdampfen noch mehr von dem Salze erhalten. Es wurde mit wenig absolutem Weingeist gewaschen und darauf getrocknet.

0,300 des Salzes gaben:
0,562 Kohlensäure,
0,252 Wasser.

0,300 Salz gaben 80 Cb.C. Stickstoff bei 0,770 M. u. 12°.

Man erhält hieraus:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 750,0	51,2	51,1
H_{22}	= 137,5	9,4	9,3
O_4	= 400,0	27,5	27,9
N_2	= 175,0	11,9	11,7
	1462,5	100,0	100,0.

Dieses Salz ist mit dem camphorsauren Ammoniak isomer, es enthält aber ein At. Krystallwasser.

Camphoramsäure.

Giesst man Salzsäure in eine heisse und concentrirte Auflösung von camphoramsaurem Ammoniak, so erhält man, wie es schon Malaguti angegeben, einen sirupartigen Absatz. Die abgegossene Flüssigkeit gab erst nach 24 Stunden eine geringe Menge an krystallisirter Camphoramsäure. Dagegen gab eine verdünnte Lösung von camphoramsaurem Ammoniak diese sirupartige Materie nicht, welche vermuthlich ein Zersetzungsproduct der Säure ist. Nach dem Abdampfen bei einer sehr niedrigen Temperatur wurden Krystalle der Säure ohne jene sirupartige Materie in genügender Menge erhalten. Sie wurden in verdünntem Weingeist aufgelöst und durch freiwilliges Krystallisiren gereinigt.

Die so erhaltene Säure ist farblos, sehr löslich in heissem Wasser, viel weniger in kaltem. Noch heiss in einigen Tropfen auf eine Glasplatte gebracht, zeigte sich unter dem Mikroskope eine rhombische Krystallisation.

Aus Weingeist, worin sie löslicher ist als in Wasser, krystallisirt sie in grossen rechtwinkligen, durchsichtigen Prismen.

Lässt man eine geringe Menge davon auf einer Glasplatte schmelzen, so krystallisirt ein Theil beim Erkalten in Rhomben, ein anderer und veränderter Theil bildet eine glashelle Masse.

In Ammoniak aufgelöst, erzeugt sie wieder camphoramsaures Ammoniak.

0,300 gaben:
0,660 Kohlensäure,
0,227 Wasser.

0,300 gaben 18 Cb.C. Stickstoff bei 0,760 M. und 0°.

Dieses beträgt, in Procenten ausgedrückt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 750,0	60,30	60,0
H_{17}	= 406,2	8,50	8,4
O_3	= 300,0	24,17	24,2
N	= 87,5	7,03	7,4
	1243,7	100,00	100,0.

Diese Formel giebt ein Aeq. wasserfreie Camphorsäure + 1 Aeq. Ammoniak an, das Salz hat also folgende Zusammensetzung:

$$(C_{10} H_{17} O_3 N, H_3 N) + Aq.$$

Camphoramsaures Bleioxyd.

Giesst man camphoramsaures Ammoniak in essigsaures Bleioxyd, so erhält man keinen Niederschlag. Wenn man die siedenden Lösungen dieser beiden Salze, die des ersten im Ueberschuss, mit einander mengt, so erhält man nach dem Abkühlen kleine Nadeln von camphoramsaurem Bleioxyd. Man wäscht sie schnell mit Weingeist und trocknet sie. Das Salz ist indessen zu leicht löslich, als dass man es genügend auswaschen könnte.

0,500 gaben nach dem Glühen ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, entsprechend 0,165 des Metalles.

Folgende Formel scheint diesem Resultate zu genügen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 750,0		
H_{16}	= 100,0		
O_3	= 300,0		
N	= 87,5		
Pb	= 650,0	34,5	33,0
	1887,5.		

Der Verlust rührt von der Unreinheit des Salzes her. Wenn man eine wässrige Lösung von camphoramsaurem Ammoniak und essigsaurem Bleioxyd, selbst mit einem Ueberschusse an Ammoniak, sieden lässt, so erhält man das Salz nicht.

Camphoramsaures Silberoxyd

wurde durch Vermischen der concentrirten siedenden Lösungen von camphoramsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber beim Erkalten in mikroskopisch feinen, eine Gallerte bildenden Krystallen erhalten. Es gab 34,7 Silber; die folgende Formel: $C_{10} H_{16} O_3$ N Ag erfordert 35,1.

Camphorimid.

Man erhält es durch Erhitzen von camphoramsaurem Ammoniak bis zu 150—160°, oder durch Destillation desselben, so wie durch Schmelzen oder Destilliren der Camphoramsäure.

Das Salz entwickelt, auf 150° erhitzt, Wasser und Ammoniak. Es hinterbleibt eine Materie, die farblos und ohne zu krystallisiren erstarrt. Zur Reinigung löst man in siedendem Weingeist, es krystallisirt dann beim Erkalten.

Das Camphorimid ist farblos, bei einer sehr hohen Temperatur unzersetzt flüchtig. Ein Theil des Dampfes verdichtet sich zu einem weissen Pulver, welches unter dem Mikroskope eine farrenkrautähnlich entwickelte Krystallisation zeigt.

Es löst sich leicht in Weingeist und scheidet sich daraus in einer der vorigen ähnlichen Krystallisation aus; bei sehr langsamen Verdunsten erhält man sechseckige, sehr verlängerte schiefe Tafeln. Verdunstet man die Lösung in schwachem Weingeist, so setzt es sich nach und nach unter der Gestalt einer durchsichtigen, gummiartigen Materie, welche nach 24 Stunden in undurchsichtigen Warzen erstarrt. Die weingeistige Lösung, mit Kali gekocht, entwickelt Ammoniak.

In verdünnter Schwefelsäure löst es sich bei einer sehr gelinden Wärme. Giesst man einige Tropfen Wasser in die Säure, so erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope Gruppen von je sechs spitzen Pyramiden darstellt, die nach den drei Axen des regelmässigen Octaëders zusammengesetzt sind.

0,300 geschmolzenes Camphorimid gaben:
0,725 Kohlensäure,
0,220 Wasser.

1,000 camphoramsaures Ammoniak, auf 150° erhitzt, verlor 0,216 in Wasser und Ammoniak.

Andrerseits entwickelt die Camphoramsäure bei der Destillation nur Wasser und kein Ammoniak. Diese Zahlen und Reactionen führen auf die folgende Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_{10} = 750,0$	66,3	65,90
$H_{15} = 93,7$	8,3	8,14
$O_2 = 200,0$	17,7	
$N = 87,5$	7,7	
1131,2	100,0.	

Das wasserhaltige camphoramsaure Ammoniak

	$C_{10} H_{22} O_4 N_2 =$	1462,5
giebt nach Entwickelung von Wasser	$H_4 O_2 =$	225,0
und Ammoniak	$H_3 N =$	106,2
einen Verlust von		331,2,

welcher 22,6 Procent beträgt. Der Versuch gab 21,6.

Das Camphorimid kann man betrachten:

1) als camphorsaures Ammoniak — 2 At. Wasser und 1 At. Ammoniak;
2) als wasserfreies Ammoniak — 1 At. Wasser und 1 At. Ammoniak;
3) als Camphoramsäure — 1 At. Wasser;
4) als saures camphorsaures Ammoniak — 2 At. Wasser.

Verbindungen der wasserfreien Camphorsäure.

Malaguti hat gefunden, dass die Verbindungen, welche das Kali und das Kupfer mit der wasserfreien Camphorsäure eingehen, in ihrer Zusammensetzung mit den gewöhnlichen camphorsauren Salzen übereinstimmen, dass sie aber in ihren Eigenschaften davon abweichen.

Nach dem Kochen von wasserfreier Camphorsäure mit Kalk wurden weisse Häute eines Salzes erhalten, welches 20,1 Kalk = 14,3 Calcium enthielt. Dieses Salz, welches sich aus einer sehr concentrirten Lösung ausgeschieden hatte, schien nach nochmaligem Auflösen in siedendem Wasser unlöslich geworden zu sein. Nach lange fortgesetztem Sieden wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft; sie liess nach starker Concentration nichts absetzen, das Salz war also wieder leicht löslich. Beim Zusatze von Weingeist aber bildete sich nun unmittelbar ein weisser Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen Nadeln; er enthielt 19,7 Kalk oder 14 Calcium.

Die folgende Formel scheint diese Resultate zu geben:

	Berechnet.	Gefunden.	
$C_{20} = 1500$			
$H_{27} = 166$			
$O_7 = 700$			
$Ca_3 = 375$	13,6	14,3	14,0
2741.			

Diese Formel kann 1 At. camphorsaures Ammoniak + 1 At. einer wasserfreien Camphorsäure darstellen, in welcher 1 At. Wasserstoff durch Calcium vertreten ist:

$$C_{10} H_{14} Ca_2 O_4 + C_{10} H_{13} Ca O_3.$$

Demnach verhält sich die wasserfreie Camphorsäure ähnlich der wasserfreien Isatinsäure (dem Isatin), indem sie sich wie eine wasserhaltige Säure verbindet.

Folgende Tabelle enthält die Camphorreihe im Sinne früher in den *Compt. rend. de l'Acad. d. Sciences*, 18. *Nov.* 18 *T. XIX.* vom Verfasser aufgestellten Eintheilung.

Radicale:

R., fundamentales	$C_{10} H_{18}$,
Analcid, Camphor	$C_{10} H_{16} O$;
Halide	$C_{10} H_{15} Cl O$,
—	$C_{10} H_{14} Cl_2 O$,
—	$C_{10} H_{10} Cl_6 O$.

Protogenide:

Hydrid, Campher v. Borneo	$C_{10} H_{16} O + H_2$,
Hyperhalid, Bromverbindung	$C_{10} H_{16} O + Br_2$,
Anhydrid	$C_{10} H_{14} O_2 + O$,
Amid (unbekannt)	$C_{10} H_{16} Ad + O$,
Biamid, Camphoramid	$C_{10} H_{14} O Ad_2 + O$,
Imid, Camphorimid	$C_{10} H_{14} O Im_2 + O$.

Einbasische Salze:

Säure, Campholsäure	$C_{10} H_{18} + O_2$,
campholsaure Salze	$C_{10} H_{17} M + O_2$,
Camphoramsäure	$C_{10} H_{15} O Ad + O_2$,
Camphoramate	$C_{10} H_{14} M O Ad + O_2$.

Zweibasische Salze:

Säure, Camphorsäure	$C_{10} H_{16} O + O_3$,
camphorsaure Salze	$C_{10} H_{14} M_2 O + O_3$,
Camphorweinsäure	$C_{10} H_{15} H + O_3$ $(C_2 H_4)$,
camphorweinsaure Salze	$C_{10} H_{14} M H + O_3$ $(C_2 H_4)$.

Salze der Prometallide:

Camphorhydrochlorat	$Cl + H$ $(C_{10} H_{16} O)$,
Camphornitrat	$N O_3 H$ $C_{10} H_{16} O$.

Homodesmide:

Anhydrocamphorat $C_{10} H_{14} Ca_2 O + O_3$,
Kalkverbindung $C_{10} H_{13} Ca O_2 + O$.

Die bisherige Formel für die Camphorsäure war $C_{10} H_{14} O_3 + H_2 O$; durch Destillation verliert sie $H_2 O$ und giebt wasserfreie Camphorsäure. Die Eigenschaften dieses Körpers widerstreiten der Theorie der wasserhaltigen Säuren. Sie erzeugt nicht die wasserhaltige Säure wieder, wenn man sie in Wasser auflöst, und giebt mit Basen nicht die gewöhnlichen camphorsauren Salze. Andrerseits muss nach Gerhardt's Ansicht jeder Körper eine gerade Anzahl Sauerstoffatome enthalten. Demnach ist die wasserfreie Camphorsäure $C_{20} H_{28} O_6$, d. h. sie ist zweibasisch.

Lactaminsäure.

Durch Behandlung der wasserfreien Milchsäure von Pelouze, welche in absolutem Weingeist gelöst war, mit Ammoniakgas, erhielt Laurent nicht die von Pelouze bezeichnete feste krystallisirbare Masse.

Nach dem Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden, um das überschüssige Ammoniak auszutreiben, gab Platinchlorid sogleich einen Niederschlag von Platinsalmiak. Dieser wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit wurde von Neuem eine Stunde lang gekocht, worauf sich wiederum ein Niederschlag von Platinsalmiak bildete.

Dieser Reaction zufolge, welche zeigt, dass dass Ammoniak in zwei verschiedenen Formen in der Verbindung existirt, verdoppelt Laurent das Atom der Säure, so dass die Formel für die wasserfreie Säure $C_{12} H_{20} O_{10}$ wird. Die Ammoniakverbindung der wasserfreien Milchsäure ist dem Ammoniakcamphoramat analog. Sie ist ein Lactamat $C_{12} H_{20} O_{10} + 2 H_6 N_2$, dessen Säure $= C_{12} H_{20} O_{10} + H_6 N_2$.

Beim Versuche, das Ammoniaklactamat durch Abdampfen der Lösung in Krystallen zu erhalten, wurde eine in Blättern krystallisirte Masse erhalten, welche analysirt die folgenden Resultate gab:

0,300
0,440 Kohlensäure,
0,210 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_3 = 225,0$	40,4	40,0
$H_7 = 43,7$	7,9	7,8
$N = 87,5$		
$O_2 = 200,0$		
556,2		

Dieses ist das Lactamid von Pelouze.

Das Ammoniaklactamat verhält sich wie das Ammoniakisamat, welches beim Sieden seiner Lösung Isamid hinterlässt, während das Ammoniakcamphoramat erst beim Schmelzen oder bei der Destillation Camphorimid giebt.

Tartraminsäure.

Wenn man auf wasserfreie, mit Weingeist benetzte Weinsäure einen Strom Ammoniakgas leitet, so erhält man zwei flüssige Schichten, die obere ist Weingeist, die untere enthält tartramsaures Ammoniak. Dieses Salz ist in Weingeist unlöslich, aber sehr leicht und in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Weingeist fällt es aus der wässrigen Lösung in flüssiger Form. Bei Einwirkung von Wärme verliert es Wasser und wird fest. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt das Chlorcalcium nicht; wenn man aber Weingeist zu dem Gemenge der beiden Salze giesst, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der sich beim Sieden zusammenballt.

Der tartramsaure Kalk giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; beim Glühen hinterlässt er 30,00 kohlensauren Kalk und entwickelt 1,9 Stickstoff beim Verbrennen mit Kupferoxyd.

Diese Zahlen zeigen, dass das tartramsaure Ammoniak so wie das entsprechende Kalksalz durch Wasser eine partielle Zersetzung erlitten hat. Man könnte eine Formel dafür aufstellen, welche 1 At. tartramsaures und 1 At. tartrelsaures Ammoniak darstellen würde.

Beim Sieden der Lösung von tartramsaurem Kalk verwandelt sich das Salz allmählig in zweifach-weinsauren Kalk und Ammoniak, welches man durch Platinchlorid erkennt.

LXXI.

Dr. Petzholdt's Versuche über die Dichtigkeit des Eises bei verschiedenen Temperaturen.

Die im Winter $18\frac{42}{43}$ von Hrn. Dr. A. Petzholdt zur Ermittelung der Dichtigkeit des Eises bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche *), woraus ich das Resultat berechnet hatte, dass das Eis bei Zunahme der Kälte sich ausdehne und bei Abnahme derselben sich zusammenziehe, sind von demselben in den beiden folgenden Wintern fortgesetzt worden. Hr. Petzholdt sah bei diesen neuen Versuchen von künstlich erzeugter Kälte ab und wählte zur Dichtigkeitsbestimmung den Weg der directen Messung. Er schloss zu diesem Endzwecke Eisstücken in ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss ein, durch dessen eingeriebenen Glasstöpsel hindurch eine an beiden Enden offene Thermometerröhre, so wie ein Thermometer in das Quecksilber hinabreichten. Der Stand des Quecksilbers in der Glasröhre liess, nachdem vorher die Ausdehnung des Gefässes ermittelt worden war, auf die Ausdehnung oder resp. Zusammenziehung der Eisstücken schliessen. Als ferner im Anfange dieses Jahres Hr. C. Brunner in derselben Absicht angestellte Versuche bekannt machte **), ward auch die Brunner'sche Methode mit hydrostatischer Wägung in Steinöl von Hrn. Petzholdt in Anwendung gebracht. Aus allen diesen Versuchen, so weit sie von mir der Rechnung unterworfen werden konnten, habe ich, entgegengesetzt der früher aufgestellten Behauptung, das Resultat gefunden, dass sich bei ihnen *das Eis wie alle festen Körper bei Temperaturabnahme zusammenzog und bei Temperaturerhöhung ausdehnte.* Ein zuverlässiger Ausdehnungscoëfficient konnte aber bis jetzt noch nicht bestimmt werden, da theils nicht hinreichend grosse Eisstücken benutzt worden waren, theils nicht hinlängliche Temperaturdifferenzen zu Gebote standen, endlich auch bei der directen Messung sich Fehlerquellen zeigten, die noch nicht gänzlich beseitigt werden konnten. Im Laufe des nächsten Winters gedenkt daher Hr. Petzholdt unter möglichst günstigeren Umständen seine Beobachtungen fortzusetzen, namentlich mit Rücksicht auf

---

*) A. Petzholdt's Beiträge zur Geognosie von Tyrol, 1843.

**) Poggendorff's Annalen für Physik u. Chemie, Bd. LXIV. St. 1.

den Versuch von Hrn. Marchand *), der wegen der Grösse des in Anwendung gebrachten Eisstückes und der Benutzung des Quecksilbers zur hydrostatischen Wägung vor allen früheren den Vorzug verdienen dürfte. Jedenfalls wird Hr. Petzholdt dann selbst das Nähere ausführlich mittheilen.

O. Fort.

LXXII.

Analyse von Felddünger und von Kohlengas.

Von

Thomas Richardson.

(*Philosoph. Magazine Journ. Vol. XXVII. No.* 177.)

Die folgende Analyse ist ein Theil einer Untersuchung von Dünger, mit welcher ich jetzt beschäftigt bin. Die Resultate kommen dahin überein, dass diese Düngerarten von verschiedenen Localitäten eine ähnliche Zusammensetzung haben. Die Methoden der Analysen waren die gewöhnlich üblichen. Die untersuchte Probe war aus der Mitte der Massen genommen.

Dünger.

1) *Im frischen Zustande.*

Wasser	64,96
organische Materie	24,71
unorganische Salze etc.	10,33
	100,00.

2) *Bei* 212° *getrocknet.*

Kohlenstoff	37,40
Wasserstoff	5,27
Sauerstoff	25,52
Stickstoff	1,76
Asche	30,05
	100,00.

---

*) S. dies. Journ., Heft 4 dies. Bandes.

3) *Unorganische Stoffe.*

A. *Der in Wasser lösliche Theil.*

Kali	3,22
Natron	2,73
Kalk	0,34
Talkerde	0,26
Schwefelsäure	3,27
Chlor	3,15
Kiesel	0,04

B. *Zum Theil in Salzsäure lösliche Stoffe.*

Kiesel	27,01
phosphorsaurer Kalk	7,11
phosphorsaure Talkerde	2,26
phosphorsaures Eisen	4,68
phosphorsaures Manganoxydul und Thonerde	Spuren
kohlensaurer Kalk	9,34
kohlensaure Talkerde	1,63
Sand	30,99
Kohle	0,83
Alkali und Verlust	3,14
	100,00.

Die folgende Analyse ist von dem Kohlengase, welches in
r Stadt Newcastle on Tyne gebraucht wird:

	I.	II.
Oelbildendes Gas	10,19	9,25
Grubengas	31,35	36,05
Wasserstoff	28,80	30,17
Kohlenoxyd	16,28	11,42
Stickstoff	13,35	14,01
Kohlensäure	Spur	Spur
Luft	0,48	0,50
Naphtalindampf	Spur	Spur
Ammoniak	Spur	—
	100,45	101,40.

LXXIII.

Neues Vorkommen von Diamanten.

(Aus einem Schreiben des Prof. Dr. Glocker in Breslau.)

Vor einiger Zeit erhielt ich von meinem Bruder aus *Bahia* in Brasilien folgende interessante Notiz: Bei Sincura, 80 Stunden von Cachoeira, am Ursprunge des Flusses gleiches Namens, in der Provinz Bahia, ist im Anfange dieses Jahres (1845) eine bedeutende Ausbeute an Diamanten gemacht worden. Dieselben sind grösstentheils rein, viele vom ersten Wasser und in scharf ausgebildeten Octaëdern krystallisirt, darunter 4 — 6karatige nicht selten. Sie sollen zuerst an dem felsigen Ufer des Cachoeira entdeckt worden sein, in Vertiefungen, aus denen sie durch das Wasser nicht fortgespült werden konnten und aus denen man sie wie die Krebse herausholte. — Da ich von diesem neuen Vorkommen nirgends anderswo eine Nachricht gefunden habe, so wollte ich Ihnen die vorstehende Mittheilung davon machen.

Literatur.

Die neuesten Entdeckungen der angewandten Chemie. Von Dr. L. F. Strumpf. Berlin, b. Hayn. 1845. 8.

Lehrbuch der Ober- und Untergährung des Bieres, oder Anleitung zur rationellen Darstellung vorzüglicher Biere durch die Gährung. Für Brauer, Landwirthe, landwirthschaftliche und technische Lehranstalten. Von August Ernst Müller, Freiherrlich v. Andrian-Werburg'scher Oekonomie- und Renten-Verwalter. Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg u. Sohn. 1845.

Die Gährungschemie etc. von Carl Balling. Zweiter Band. Auch u. d. Titel: Die Bierbrauerei, wissenschaftlich begründet und praktisch dargestellt von Balling. Prag, Verlag der Calve'schen Buchh. (Friedr. Tempsky.) 1845.









